A.S. DAVYDOV

THÉORIE DU SOLIDE

A.S. DAVYDOV

THÉORIE DU SOLIDE

AVANT-PROPOS

Le livre soumis à l'attention du lecteur est une version complétée du cours de théorie du solide constitué par l'auteur et enseigné de 1969 à 1971 aux étudiants de la faculté de physique de l'université de Kiev.

La théorie du solide est l'une des divisions les plus importantes de la physique théorique. Elle apparut il y a environ cent ans et connut son plus grand développement après la mise en place de la mécanique quantique (1930 à 1950) et l'utilisation (après 1950) de l'appareil mathématique de la théorie des champs, élaboré dans le cadre de l'électrodynamique quantique.

Ce livre expose les principaux modèles théoriques d'excitations élémentaires collectives — phonons, excitons, plasmons, magnons, apparaissant dans les solides et se manifestant dans différents phénomènes qui mettent en évidence les interactions des excitations élémentaires entre elles et avec les photons. L'exposé des principaux chapitres est fondé sur l'appareil mathématique actuellement utilisé en théorie quantique du solide — fonctions de Green, fonctions de corrélation, méthode de la matrice densité et autres. Pour lire ce livre, il n'est pas nécessaire de connaître ces méthodes, qui seront progressivement introduites. Les connaissances minimales requises sont habituellement enseignées à l'université dans les cours de mathématiques et de physique théorique.

Ce livre familiarise le lecteur avec les principales méthodes utilisées en théorie du solide, pour décrire les phénomènes physiques. Il ne prétend pas exposer les méthodes expérimentales et les résultats des recherches expérimentales. Les résultats expérimentaux sont seulement introduits pour illustrer la théorie et ne prétendent pas être complets.

Dans ce livre on accorde la plus grande attention à l'exposé des phénomènes collectifs se manifestant dans les solides qui présentent une symétrie translationnelle. La théorie des centres d'impureté est une partie importante de la physique du solide. Ces derniers temps, son développement a fait l'objet d'un grand nombre de travaux dont les résultats ont été largement diffusés dans un grand

nombre de revues et de monographies. C'est pourquoi ces questions n'ont pas été abordées dans le livre.

L'auteur espère que, après avoir étudié ce livre, le lecteur sera en état de comprendre n'importe quel travail original de recherche expérimentale ou théorique dans le domaine du solide.

Ce livre a été écrit pour les étudiants des facultés de physique et des établissements de hautes études. Il peut servir de manuel de référence pour les enseignants et les chercheurs.

En première lecture, on pourra laisser de côté les paragraphes marqués d'un astérisque. Cependant ceux-ci seront utiles pour ceux qui désirent contribuer par eux-mêmes au développement de la théorie du solide. Enfin dans un livre d'une telle importance, on a dû représenter des grandeurs physiques différentes par une même lettre. Mais toutes les désignations nécessaires ainsi que toutes les opérations mathématiques qu'il n'était pas nécessaire d'exposer *in extenso* sont précisées dans le texte pour chaque cas concret.

L'auteur exprime sa vive gratitude à ses amis et à ses collègues V. Agranovitch, A. Loubtchenko, E. Rashba, A. Sérikov, E. Miasnikov, B. Nitsovitch, E. Pétrov, A. Eremko, Y. Gaididey et V. Loktev, qui ont pris part au développement des théories introduites dans ce livre, ainsi qu'à E. Kaner, qui a relu le manuscrit du chapitre six en faisant d'importantes remarques.

L'auteur exprime sa reconnaissance aux lecteurs qui voudront bien lui communiquer les principales insuffisances de ce livre.

CHAPITRE PREMIER

SYMÉTRIE ET ÉTATS STATIONNAIRES DES CRISTAUX

§ 1. L'approximation adiabatique

Parmi les différents états de la matière, les états gazeux et cristallin ont fait l'objet d'études théoriques particulièrement approfondies. Dans les verres, les matériaux amorphes, les noyaux atomiques sont distribués au hasard ; ces composés présentent de nombreuses analogies avec les liquides. C'est pourquoi le terme de solide est réservé d'habitude aux états dont la structure cristalline est bien définie. Ceux-ci se présentent soit sous la forme de monocristaux, soit sous la forme d'agrégats polycristallins constitués d'un grand nombre de petits monocristaux.

Comme les corps solides sont constitués d'un nombre énorme de particules (électrons et noyaux des atomes), la description d'un tel système nécessite une approximation quantomécanique. L'approximation fondamentale utilisée en théorie du solide est l'approximation adiabatique. Cette approximation repose sur la grande différence entre les masses de l'électron m et des noyaux M : le rapport $m/M \sim 10^{-3}$. Dans l'opérateur d'énergie du cristal, l'énergie cinétique des noyaux représente une faible perturbation. A l'approximation d'ordre zéro, on convient de décrire le mouvement des électrons dans le champ des noyaux rigidement fixés dans l'espace.

Soit R une distribution quelconque des noyaux dans l'espace. Dans l'approximation adiabatique d'ordre zéro, l'énergie des électrons U_ν est une fonction de R. La lettre ν représente l'ensemble des nombres quantiques définissant l'état de mouvement des électrons pour R fixé. Soit ν_0 l'indice correspondant à l'état électronique d'énergie la plus faible. $U_{\nu_0}(R)$ définit alors l'opérateur énergie potentielle pour le mouvement des noyaux dans l'état électronique fondamental.

La distribution spatiale R_0 des noyaux correspond au minimum de $U_{\nu_0}(R)$. Elle caractérise la position d'équilibre des noyaux. Ceux-ci effectuent autour de cette position d'équilibre un mouvement oscillatoire. Au voisinage de R_0 la fonction $U_{\nu_0}(R)$ est symboliquement représentée par la série

$$U_{\nu_0}(R) = U_{\nu_0}(R_0) + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U_{\nu_0}(R)}{\partial R^2}\right]_0 (R-R_0)^2 + \ldots \qquad (1.1)$$

Lorsque les électrons passent dans un état excité ν_1, les positions d'équilibre des noyaux changent, si bien que la fonction $U_{\nu_1}(R)$ a en général un minimum pour $R_1 \neq R_0$. Au voisinage des nouvelles positions d'équilibre cette fonction est alors représentée par la série

$$U_{\nu_1}(R) = U_{\nu_1}(R_1) + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U_{\nu_1}(R)}{\partial R^2}\right]_1 (R - R_1)^2 + \ldots \qquad (1.2)$$

La variation des positions d'équilibre

$$\Delta R = R_1 - R_0 \qquad (1.3)$$

et la variation du module d'élasticité

$$D = \left[\frac{\partial^2 U_{\nu_1}(R)}{\partial R^2}\right]_1 - \left[\frac{\partial^2 U_{\nu_0}(R)}{\partial R^2}\right]_0 \qquad (1.4)$$

qui déterminent la fréquence de vibration des noyaux autour de leurs positions d'équilibre expriment le lien entre l'excitation électronique et les vibrations des noyaux à l'approximation adiabatique d'ordre zéro.

Aux approximations supérieures de la théorie adiabatique, il faut tenir compte de la corrélation entre l'excitation électronique et les vibrations des noyaux, donc de l'opérateur énergie cinétique des noyaux. L'existence d'une telle corrélation conduit à deux types de processus *non adiabatiques* — le transfert partiel ou total de l'énergie d'excitation électronique en énergie de vibration des noyaux, ou au contraire la transformation de l'énergie thermique de vibration des noyaux en excitations électroniques.

Tant que la probabilité de ces processus non adiabatiques est faible, l'approximation adiabatique reste valable. Ces conditions sont généralement réalisées à basse température, lorsque l'on étudie les premiers états électroniques excités (non dégénérés) du cristal.

Au début, nous ne considérerons que les configurations d'équilibre des noyaux du cristal sans excitation électronique. Dans certains cristaux une partie (ou la totalité) des électrons sont solidement attachés aux noyaux. Dans le cas de l'état électronique fondamental on peut parler d'une configuration d'équilibre d'ions ou d'atomes. Dans les cristaux moléculaires l'unité structurale est la molécule. Le mouvement des noyaux atomiques de la molécule peut être considéré comme une excitation interne à la molécule.

§ 2. Le réseau cristallin direct

Les travaux de Laue (1912) et de Bragg (1913) ont incontestablement établi que chaque monocristal présentait une structure spatiale périodique, formée par la juxtaposition de groupes identiques d'atomes, d'ions et d'électrons ou de molécules.

Pour étudier théoriquement les propriétés volumiques du cristal, il convient d'utiliser un modèle monocristallin de dimensions infinies, pour annuler l'effet de la surface. La principale propriété de tels monocristaux est leur structure périodique ou *symétrie translationnelle.*

La plus petite partie du cristal permettant de reconstituer le cristal entier s'appelle *maille élémentaire.* La maille élémentaire est électriquement neutre. Elle peut contenir plusieurs molécules, atomes ou ions.

En raison de la symétrie translationnelle, à chaque point d'une maille, on peut faire correspondre un point équivalent d'une autre

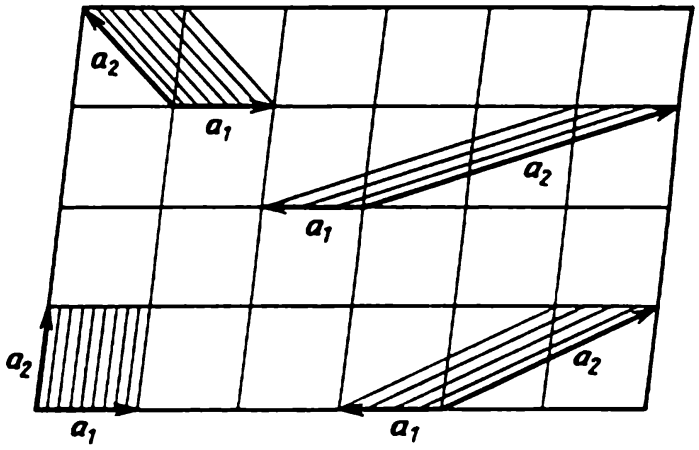


Fig. 1. Différents choix de vecteurs de translation élémentaire.

maille élémentaire. Les positions de tous les points équivalents d'un cristal sont données par les *vecteurs du réseau*

$$\mathbf{n} = \sum_{i=1}^{3} \mathbf{a}_i n_i \qquad (2.1)$$

(n_i est un nombre entier, égal à 0, ± 1, ± 2, . . .). Ces vecteurs sont des combinaisons linéaires de trois vecteurs non coplanaires $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, appelés *vecteurs de translation élémentaire.* L'ensemble de tous les vecteurs du réseau forme le *réseau direct* ou *réseau de Bravais.* Les extrémités des vecteurs du réseau déterminent la position des nœuds du réseau. Le parallélépipède construit sur les vecteurs $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ est appelé *maille cristalline primitive.*

A un réseau direct donné il correspond plusieurs choix de vecteurs de translation élémentaire. La figure 1 montre, sur l'exemple d'un réseau bidimensionnel, différents choix de vecteurs de translation élémentaire. Cependant cette non-unicité n'est pas essentielle si l'on exige que les vecteurs fondamentaux choisis permettent de déterminer la position de tous les nœuds du réseau direct.

Le choix de la maille élémentaire du cristal n'est pas non plus univoque. Dans le cas le plus simple, on prend une maille primitive comme maille élémentaire. Parfois (voir plus bas) il est plus commode de choisir une maille élémentaire de forme plus complexe. S'il y a σ atomes (molécules, ions) dans la maille élémentaire, on doit préciser en plus de la nature des éléments constitutifs du cristal les σ vecteurs de base ρ_α définissant leurs positions dans la maille *). En indiquant l'ensemble des vecteurs de base ρ_α et la nature des atomes on définit la *base du réseau de Bravais*. La base et les vecteurs du réseau déterminent complètement la position de tous les atomes du cristal.

Par une translation d'un vecteur quelconque n du réseau, un point du réseau se transforme en un point équivalent. Cette propriété constitue la symétrie de translation. A cette translation, on fait correspondre un *opérateur de translation* T_n. L'ensemble de tous les opérateurs de translation forme le *groupe des translations*. Ce groupe vérifie les propriétés suivantes:

1) l'application successive de deux translations est aussi une translation; 2) il y a un élément neutre T_0; 3) à chaque translation T_n on peut faire correspondre la translation opposée T_{-n}; 4) les opérateurs de translation vérifient l'associativité, c'est-à-dire $(T_n T_{n'})\, T_{n''} = T_n\, (T_{n'} T_{n''})$. Le résultat de deux translations successives reste le même par commutation des deux translations, c'est pourquoi le groupe des translations est *commutatif* ou *abélien*.

A part la symétrie de translation, le réseau direct présente des éléments de symétrie d'orientation, constituant un ensemble d'opérations transformant un vecteur du réseau n en un autre vecteur du réseau n' de même origine. Ces opérations sont: 1) l'inversion I, 2) les rotations C_6 et C_4 de 60° et 90° et leurs multiples entiers, 3) les réflexions m dans un miroir (plan). Associées à l'opération identité E, ces opérations constituent le *groupe de symétrie ponctuel du réseau de Bravais*. Il y a 14 groupes ponctuels. Il leur correspond 14 réseaux cristallins que Bravais introduisit en 1848, à partir de considérations géométriques. Ces réseaux sont groupés en sept *syngonies* ou *systèmes* (Tableau 1). Le groupe de symétrie d'une syngonie est caractérisé par les éléments de symétrie d'un parallélépipède d'arêtes a, b, c et d'angles α (entre a et b), β (entre b et c) et γ (entre c et a).

On distingue: 1) le réseau *simple* dont les nœuds sont situés aux sommets du parallélépipède; 2) le réseau *à bases centrées* dont les nœuds sont situés aux sommets du parallélépipède et au centre des deux faces opposées; 3) le réseau *à corps centré* dont les nœuds sont aux sommets et au centre du parallélépipède et 4) le réseau *à faces*

*) Dans les cristaux moléculaires comportant des molécules anisotropes, il faut donner leurs orientations dans la maille.

Tableau 1

Syngonies des réseaux de Bravais et groupes de symétrie ponctuels des cristaux

Syngonie	Parallélépipède de base	Type de réseau	Symbole du groupe ponctuel		Eléments de symétrie du groupe ponctuel sauf l'identité
			selon Schönflies	international	
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	simple	$C_1 = E$ S_2	1 $\bar{1}$	aucun $\bar{1}$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma \neq 90°$	simple, à bases centrées	C_2 C_s C_{2h}	2 m $2/m$	2 m 2, m, $\bar{1}$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	simple, à bases centrées, à faces centrées, centré	C_{2v} D_2 D_{2h}	mm 222 mmm	2, m 2 2, m, $\bar{1}$
Rhomboédrique ou trigonale	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	simple	C_3 C_{3i} C_{3v} D_3 D_{3d}	3 $\bar{3}$ $3m$ 222 $\bar{3}m$	3 $\bar{3}$ 3, m 3, 2 $\bar{3}$, m, 2
Quadratique ou tétragonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	simple, centré	S_4 C_4 C_{4h} D_{2d} C_{4v} D_4 D_{4h}	$\bar{4}$ 4 $4/m$ $\bar{4}2m$ $4mm$ 422 $4/m\ 2/m\ 2/m$	$\bar{4}$ 4 4, m, $\bar{1}$ 4, 2, m 4, m 4, 2 4, 2, m, $\bar{1}$
Hexagonale	$a = b \neq c$ $\alpha = 120°$ $\beta = \gamma = 90°$	simple	C_6 C_{3h} C_{6h} D_{3h} C_{6v} D_6 D_{6h}	6 $\bar{6}$ $6/m$ $\bar{6}2m$ $6mm$ 622 $6/m\ 2/m\ 2/m$	6 $\bar{6}$ 6, m, $\bar{1}$ $\bar{6}$, 2, m 6, m 6, 2 6, 2, m, $\bar{1}$

Suite

Syngonie	Parallélépipède de base	Type de réseau	Symbole du groupe ponctuel		Eléments de symétrie du groupe ponctuel sauf l'identité
			selon Schönflies	international	
Cubique	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	simple, centré, à faces centrées	T T_h T_d O O_h	23 $m3$ $\bar{4}3m$ 43 $m3m$	3, 2 3, 2, m, $\bar{1}$ $\bar{4}$, 3, m 3, 2, 4 3, 4, 2, m $\bar{1}$

Remarque. Le symbole C_n ou simplement n représente un axe de symétrie d'ordre n, c'est-à-dire une rotation d'angle $360/n$. Le symbole $\bar{n}$ représente une rotation de $360/n$ degrés suivie d'une inversion des trois coordonnées. $C_1=E$ est l'élément identité. L'opération $\bar{2}$ correspond à une réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe. On la représente par la lettre m. Ainsi $m\equiv\bar{2}$.

centrées dont les nœuds sont aux sommets et au centre de toutes les faces du parallélépipède.

Les syngonies triclinique, trigonale (rhomboédrique) et hexagonale ne présentent qu'un réseau de Bravais simple ; le système monoclinique deux ; la syngonie orthorhombique quatre ; quadratique — deux et cubique — trois.

Souvent, la symétrie de la maille primitive ne reproduit pas complètement la symétrie du réseau de Bravais. Ceci est illustré par la figure 2, où l'on a représenté deux réseaux plans — hexagonal et quadratique. Pour le réseau quadratique, on peut choisir une maille primitive reproduisant la symétrie du réseau, mais dans le cas du réseau hexagonal, la maille primitive ne présente pas la symétrie de la structure hexagonale.

Par contre, on peut très bien construire une maille élémentaire du cristal possédant tous les éléments de symétrie du réseau de Bravais. Cette maille élémentaire est appelée *maille symétrique* ou *maille élémentaire de Wigner-Seitz.* C'est un volume de cristal limité par les plans médiateurs des segments reliant un nœud du réseau à tous ses proches voisins et perpendiculaires à ces segments.

Sur la figure 3 on a représenté la maille de Wigner-Seitz et la maille primitive d'un réseau hexagonal à deux dimensions. On constate sans peine que les volumes de toutes les mailles primitives et de la maille de Wigner-Seitz sont les mêmes.

En cristallographie, on utilise souvent une autre définition de la maille élémentaire, qui reproduit mieux les propriétés de symétrie du cristal. Cette maille élémentaire est le plus petit volume pouvant être construit sur les vecteurs de translation élémentaire du réseau, et dont la symétrie est celle du groupe ponctuel du réseau. Cette maille « élémentaire » sera appelée *cristallographique*. Par exemple, considérons les cristaux du système cubique. Il leur correspond trois réseaux de Bravais : 1) cubique simple ; 2) cubique centré ; 3) cubique à faces centrées.

Dans le réseau cubique simple, les atomes sont situés aux sommets du cube. Chaque atome a six proches voisins. Un seul élément connu — le polonium — possède cette structure (dans un certain intervalle de température). Les vecteurs du réseau sont définis par l'égalité

$$\mathbf{n} = n_x\mathbf{a}_x + n_y\mathbf{a}_y + n_z\mathbf{a}_z, \quad (2.2)$$

où n_i est un nombre entier ; $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$ et $\mathbf{a}_z$ sont des vecteurs de translation élémentaire perpendiculaires entre eux, de même longueur $|\mathbf{a}_x| = |\mathbf{a}_y| = |\mathbf{a}_z| = a$. Dans ce cas la maille élémentaire coïncide avec la maille cristallographique, avec la maille primitive et la maille de Wigner-Seitz. Elle a pour volume $v = a^3$ et contient un seul atome.

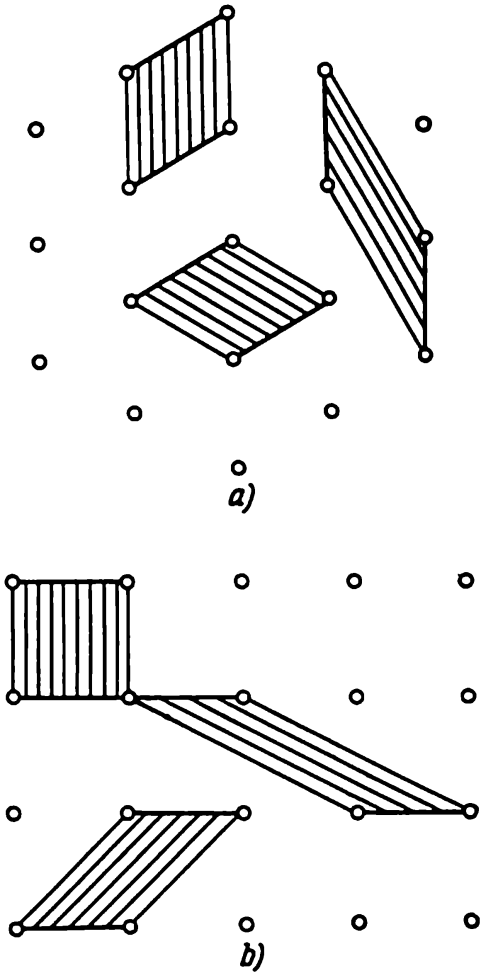


Fig. 2. Différents choix de mailles primitives pour des réseaux plans hexagonal (*a*) et quadratique (*b*).

Soit un réseau cubique à deux atomes, de type CsCl, CuZn. La position des ions dans ce réseau est définie par le vecteur du réseau $\mathbf{n}$ et les vecteurs de base

$$\rho_A = 0, \quad \rho_B = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z),$$

caractérisant la position des ions A et B.

Dans le réseau cubique centré la maille élémentaire cristallographique a aussi une forme cubique d'arête a et contient deux atomes identiques — un au sommet du cube et l'autre au centre. Le volume affecté à chaque atome est $v = {}^1/_2\, a^3$. La position des atomes

dans ce réseau est donnée par les vecteurs

$$\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha, \tag{2.3}$$

où $\alpha = 1, 2$; le vecteur $\mathbf{n}$ est donné par l'expression (2.2) et les vecteurs de base sont

$$\boldsymbol{\rho}_1 = 0, \quad \boldsymbol{\rho}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z). \tag{2.4}$$

Le réseau cubique centré peut être considéré soit comme un réseau cubique de Bravais de base (2.4), soit comme deux réseaux cubiques simples imbriqués l'un dans l'autre. Chaque atome de ce réseau est entouré de huit voisins.

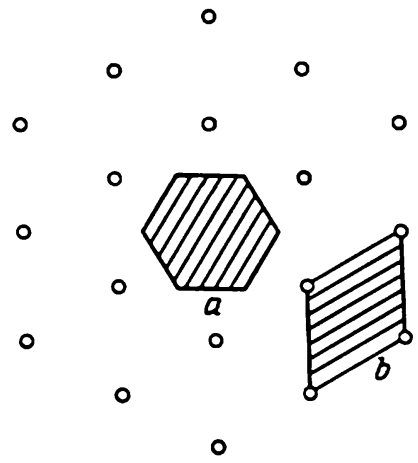


Fig. 3. Maille de Wigner-Seitz (*a*) et maille primitive (*b*) d'une structure hexagonale plane.

La maille primitive de ce réseau ne contient qu'un atome. C'est un parallélépipède construit sur les vecteurs de translations élémentaires suivants

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z),$$
$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x - \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z),$$
$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y - \mathbf{a}_z). \tag{2.5}$$

La position de tous les atomes dans le réseau cubique centré est définie par les vecteurs du réseau

$$\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{2.6}$$

où n_i sont des nombres entiers. Si $n_1 + n_2 + n_3$ est un nombre pair, l'expression (2.6) donne la position des sommets des cubes, si c'est un nombre impair, l'expression définit la position du centre des cubes. Le volume de la maille primitive est $v = {}^1/_2\, a^3$. La maille élémentaire de Wigner-Seitz (maille symétrique) de ce réseau est un polyèdre complexe (octaèdre tronqué), limité par des faces hexagonales et carrées (fig. 4).

Dans le réseau cubique à faces centrées la maille élémentaire cristallographique a la forme d'un cube d'arête a et contient quatre atomes identiques. Les atomes du réseau sont situés aux sommets du cube et au centre des faces. Le volume affecté à chaque atome est $v = {}^1/_4 a^3$. La position des atomes de ce réseau est définie par les vecteurs

$$\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha,$$

où $\alpha = 1, 2, 3, 4$; le vecteur du réseau $\mathbf{n}$ est défini par l'expression (2.2); les vecteurs de base sont

$$\boldsymbol{\rho}_1 = 0, \quad \boldsymbol{\rho}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \quad \boldsymbol{\rho}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_z), \quad \boldsymbol{\rho}_4 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y). \tag{2.7}$$

Le réseau cubique à faces centrées peut être considéré soit comme un réseau de Bravais de base (2.7), soit comme quatre réseaux cubiques simples imbriqués les uns dans les autres. Chaque atome de ce ré-

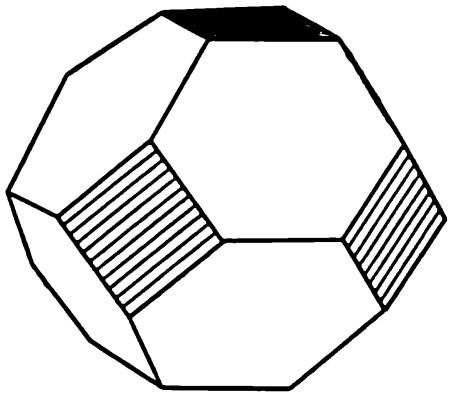


Fig. 4. Maille de Wigner-Seitz du réseau cubique centré.

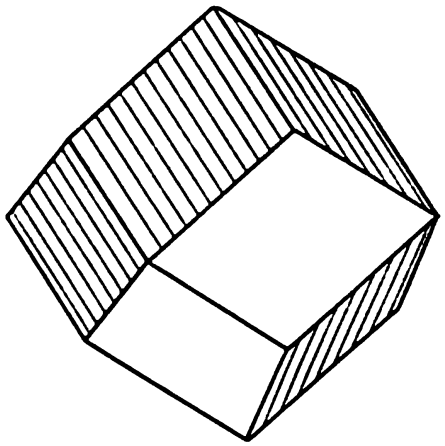


Fig. 5. Maille de Wigner-Seitz du réseau cubique à faces centrées.

seau est entouré de 12 voisins. La maille primitive de ce réseau est un parallélépipède construit sur les vecteurs de translation élémentaire :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y). \quad (2.8)$$

La position des atomes dans le réseau est déterminée par les vecteurs du réseau :

$$\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (2.9)$$

Le volume de la maille primitive est $v = {}^1/_4\, a^3$. La maille élémentaire symétrique est un polyèdre complexe (rhombododécaèdre) représenté sur la figure 5. Les atomes de Ca, Cu, Pb et autres forment un réseau à faces centrées.

§ 3. Le réseau cristallin réciproque

En théorie du solide, en plus du concept de réseau direct (dans l'espace ordinaire), on utilise largement la notion de *réseau réciproque*, dans l'espace tridimensionnel abstrait des vecteurs d'onde **k**. Par la suite cet espace sera appelé *espace* **k**. Les vecteurs d'onde ont la dimension inverse d'une longueur. Le réseau réciproque du cristal dans l'espace **k** est formé d'un ensemble infini de points dont la position est définie par les vecteurs du réseau réciproque

$$\mathbf{g} = \sum_{l=1}^{3} g_l \mathbf{b}_l, \quad (3.1)$$

où g_l est un nombre entier 0, ± 1, ± 2, . . ., et $\mathbf{b}_l$ les vecteurs élémentaires du réseau réciproque, liés aux vecteurs $\mathbf{a}_i$ de translation élémentaire du réseau direct par les égalités

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]; \tag{3.2}$$

$v = \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$ est le volume de la maille élémentaire du réseau direct. Il résulte directement des relations (3.2)

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_l = 2\pi\delta_{il}. \tag{3.3}$$

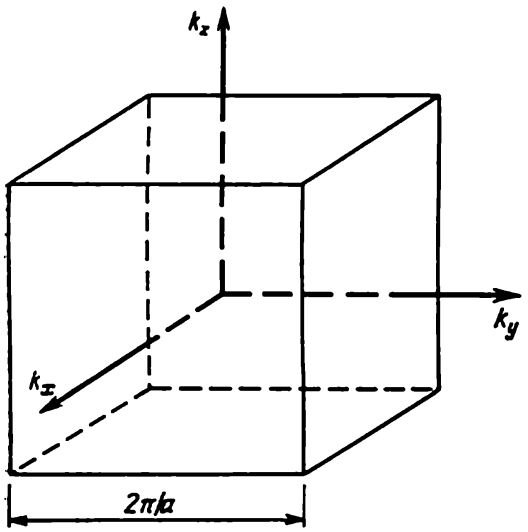


Fig. 6. Zone de Brillouin du réseau cubique simple.

Les vecteurs élémentaires $\mathbf{b}_l$ du réseau réciproque permettent de construire la maille parallélépipédique de base du réseau réciproque. Son volume est

$$\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{v}. \tag{3.4}$$

Cette maille parallélépipédique, comme la maille primitive du réseau direct, ne reflète pas toujours les propriétés de symétrie du réseau. C'est pourquoi on choisit plutôt une maille polyédrique, dont les faces sont médiatrices des segments joignant le point $\mathbf{k} = 0$ aux nœuds voisins du réseau réciproque. Cette maille est appelée *première zone de Brillouin* ou, plus simplement, *zone de Brillouin*.

Construisons par exemple les zones de Brillouin de quelques réseaux réciproques.

A. Réseau cubique simple. $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_z$ ($|\mathbf{a}_x| = |\mathbf{a}_y| = |\mathbf{a}_z| = a$) sont les vecteurs de translation élémentaire du réseau direct. Le réseau réciproque est caractérisé par les vecteurs élémentaires

$$\mathbf{b}_x = \frac{2\pi}{a^2}\mathbf{a}_x, \quad \mathbf{b}_y = \frac{2\pi}{a^2}\mathbf{a}_y, \quad \mathbf{b}_z = \frac{2\pi}{a^2}\mathbf{a}_z. \tag{3.5}$$

La zone de Brillouin se présente donc sous la forme d'un cube d'arête $2\pi/a$ représenté sur la figure 6.

B. Réseau cubique à faces centrées. Substituant (2.8) dans (3.2) nous trouvons

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a^2}(\mathbf{a}_y - \mathbf{a}_x + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a^2}(\mathbf{a}_z - \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_x),$$
$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a^2}(\mathbf{a}_x - \mathbf{a}_z + \mathbf{a}_y). \tag{3.6}$$

En comparant les expressions trouvées avec (2.5), on s'aperçoit qu'elles correspondent, à un facteur $4\pi/a^2$ près, aux vecteurs de translation élémentaire du réseau cubique centré. Par conséquent la zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées a la même allure que la maille de Wigner-Seitz du réseau cubique centré (voir fig. 4). C'est un octaèdre tronqué dont les faces carrées correspondent aux plans k_x, k_y, $k_z = \pm\pi/a$, et dont les faces hexagonales correspondent aux plans k_x, k_y, $k_z = \pm 3\pi/2a$.

C. Réseau cubique centré. Substituant (2.5) dans (3.2) on trouve

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a^3}(\mathbf{a}_z + \mathbf{a}_y), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a^3}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a^3}(\mathbf{a}_y + \mathbf{a}_x). \qquad (3.7)$$

La zone de Brillouin du réseau cubique centré a la même allure que la maille de Wigner-Seitz du réseau cubique à faces centrées (voir fig. 5).

D. Réseau hexagonal. Les deux vecteurs $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$ de translation élémentaire ont la même longueur et forment entre eux un angle de 120°. Le troisième vecteur $\mathbf{a}_3$, de longueur arbitraire, est perpendiculaire aux deux premiers. La zone de Brillouin a la forme d'un prisme hexagonal.

E. Réseau de type diamant. Les vecteurs de translation élémentaire sont dirigés suivant les diagonales des faces du cube, c'est-à-dire

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_z + \mathbf{a}_x).$$

La zone de Brillouin est un octaèdre tronqué, c'est-à-dire qu'elle coïncide avec la zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées. Le silicium fait partie du même système cristallin. Celui-ci peut être représenté par un réseau cubique à faces centrées contenant deux atomes.

§ 4. Valeurs propres et fonctions propres de l'opérateur de translation

Seul un cristal parfait de dimensions infinies peut posséder une véritable symétrie de translation. Les cristaux réels sont finis. L'existence de surfaces délimitant le cristal détruit la symétrie de translation. Lorsque la dimension du cristal est assez grande devant la longueur moyenne des vecteurs de translation élémentaire (10^{-8} à 10^{-7} cm), on peut négliger l'influence de la surface lorsqu'on étudie les propriétés volumiques du cristal. Il est alors commode d'introduire des conditions aux limites spéciales à la surface du cristal permettant de conserver artificiellement la symétrie de translation.

Ces *conditions aux limites cycliques*, généralement appelées *conditions de Born-Von Karman*, sont définies comme suit : soit un parallélépipède d'arêtes $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$, où N_1, N_2, N_3 sont des grands nombres, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ sont les vecteurs de translation élémentaire. Supposons que le cristal entier soit formé par l'empilement compact infini de tels blocs cristallins identiques. L'édifice ainsi construit est tel que si l'on translate l'un des points d'un bloc d'un vecteur $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$, on retrouve le point correspondant du bloc adjacent. Mathématiquement les conditions de Born-Von Karman sont définies par les égalités

$$T_{N_1\mathbf{a}_1} = T_{N_2\mathbf{a}_2} = T_{N_3\mathbf{a}_3} = T_0 \tag{4.1}$$

entre l'opérateur de translation d'un vecteur nul et les opérateurs $T_{N_i\mathbf{a}_i}$ $(i = 1, 2, 3)$.

Le bloc cristallin de base contient $N = N_1N_2N_3$ mailles élémentaires. Si le volume de la maille élémentaire est v, le volume du bloc de base est $V = vN$. La position des mailles élémentaires est définie par les vecteurs du réseau $\mathbf{n}$ prenant N valeurs. Il y a par conséquent N opérateurs de translation $T_\mathbf{n}$ constituant un groupe de translation de dimension N. Ce groupe est abélien, c'est pourquoi toutes ses représentations irréductibles sont unidimensionnelles. Par conséquent les valeurs propres des opérateurs de translation sont non dégénérées.

Pour définir les fonctions propres $\psi(\mathbf{r})$ et les valeurs propres $t_\mathbf{n}$ de l'opérateur de translation $T_\mathbf{n}$ il faut résoudre l'équation

$$T_\mathbf{n}\psi(\mathbf{r}) = t_\mathbf{n}\psi(\mathbf{r}). \tag{4.2}$$

L'opérateur de translation $T_\mathbf{n}$ transforme $\mathbf{r}$ en $\mathbf{r} + \mathbf{n}$. Les fonctions propres $\psi(\mathbf{r})$ se transforment (voir [5], § 18) conformément à l'égalité $T_\mathbf{n}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{n})$. L'équation (4.2) devient

$$\psi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) = t_\mathbf{n}\psi(\mathbf{r}). \tag{4.3}$$

En utilisant la condition de normalisation de la fonction $\psi(\mathbf{r})$ dans le volume V et l'égalité

$$\int_V |\psi(\mathbf{r}-\mathbf{n})|^2\, d^3r = \int_V |\psi(r)|^2\, d^3r,$$

exprimant la symétrie translationnelle du cristal, on obtient, compte tenu de (4.3)

$$|\, t_\mathbf{n}\,|^2 = 1$$

ou encore

$$t_\mathbf{n}^{(\mathbf{k})} = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{n}), \tag{4.4}$$

où $\mathbf{k}$ est un vecteur réel quelconque de dimension inverse d'une longueur. Ainsi les valeurs propres (4.4) et les fonctions propres $\psi_\mathbf{k}(\mathbf{r})$

de l'opérateur de translation sont caractérisées par le vecteur réel **k**, c'est-à-dire

$$T_{\mathbf{n}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{kn})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{4.5}$$

Pour définir le domaine de variation de **k** considérons les vecteurs

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}, \tag{4.6}$$

où **g** est un vecteur quelconque du réseau réciproque du cristal. De la définition des vecteurs **n** (2.1) et **g** (3.1), il ressort immédiatement $\exp(-\mathbf{ng}) = 1$. Ainsi les vecteurs **k'** (4.6) et **k** sont équivalents vis-à-vis de la valeur propre $\exp(-i\mathbf{kn})$ de l'opérateur de translation. Par conséquent, deux vecteurs **k** non équivalents ne peuvent se situer que dans l'une des mailles élémentaires du réseau réciproque. En général, on prend pour maille élémentaire la première zone de Brillouin (le centre de la zone coïncide avec $\mathbf{k} = 0$). Nous avons préféré ce choix pour deux raisons: d'une part, comme nous le verrons plus bas, parce que nous pouvons introduire la notion de quasi-impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$; d'autre part parce que la première zone de Brillouin reflète clairement les propriétés de symétrie du cristal.

Ainsi, les valeurs propres et les fonctions propres de l'opérateur de translation sont classées selon la valeur d'un vecteur d'onde **k** situé dans la première zone de Brillouin de l'espace **k**. Les vecteurs d'onde de ce type sont appelés *vecteurs « réduits »*.

Pour obtenir une expression des valeurs possibles prises par le vecteur réduit **k**, on remarquera que, conformément à (4.1), les valeurs propres des opérateurs de translation doivent satisfaire aux égalités suivantes:

$$\exp(-i\mathbf{ka}_1N_1) = \exp(-i\mathbf{ka}_2N_2) = \exp(-i\mathbf{ka}_3N_3) = 1. \tag{4.7}$$

En utilisant ensuite (3.3) on voit que ces équations sont vérifiées lorsque

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3} \mathbf{b}_i\nu_i/N_i, \tag{4.8}$$

où $\mathbf{b}_i$ sont les vecteurs élémentaires du réseau réciproque, ν_i sont des nombres entiers $0, \pm1, \pm2, \ldots$ dont les valeurs absolues doivent être telles que toutes les valeurs de **k** se situent à l'intérieur de la première zone de Brillouin ou d'un parallélépipède primitif équivalent, soit

$$-\pi < \mathbf{ka}_l \leqslant \pi, \quad l = 1, 2, 3. \tag{4.9}$$

Lorsque ces conditions sont réalisées, l'équation (4.8) définit N valeurs différentes du vecteur d'onde réduit **k**. Chacune de ces valeurs correspond à une représentation irréductible du groupe de translations.

La distance $\Delta\mathbf{k}_l$ entre deux valeurs voisines de $\mathbf{k}$ le long des directions des vecteurs élémentaires $\mathbf{b}_l$ du réseau réciproque est égale à

$$\Delta\mathbf{k}_l = \mathbf{b}_l/N_l, \tag{4.10}$$

conformément à (4.8). Plus N_l est grand, plus $\Delta\mathbf{k}_l$ est petit. De cette expression (4.10) il résulte que le volume de l'espace $\mathbf{k}$ affecté à chaque valeur de $\mathbf{k}$ est égal à

$$\Delta\mathbf{k}_1\,[\Delta\mathbf{k}_2\,\Delta\mathbf{k}_3] = (2\pi)^3/Nv,$$

par conséquent dans le volume unité de l'espace $\mathbf{k}$ il y a $Nv/(2\pi)^3$ vecteurs d'onde différents. Lorsque N est grand, la somme sur tous les vecteurs $\mathbf{k}$ de la première zone de Brillouin peut donc être réduite en intégrale de la manière suivante:

$$\sum_{\mathbf{k}} \ldots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \int \ldots d^3k, \tag{4.11}$$

l'intégration étant effectuée dans le volume de la première zone de Brillouin.

Dans un réseau cubique simple la première zone de Brillouin a la forme d'un cube. Les valeurs des vecteurs d'onde réduits sont données par l'expression

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a^2}\left(\frac{\nu_x}{N_x}\mathbf{a}_x + \frac{\nu_y}{N_y}\mathbf{a}_y + \frac{\nu_z}{N_z}\mathbf{a}_z\right),$$

où ν_i sont des nombres entiers vérifiant les inégalités

$$-\frac{1}{2}N_i < \nu_i \leqslant \frac{1}{2}N_i, \qquad i = x,\ y,\ z.$$

Expliquons maintenant le sens physique du vecteur d'onde réduit $\mathbf{k}$ utilisé pour caractériser les états stationnaires excités du cristal. Puisque $\mathbf{k}$ est défini dans la première zone de Brillouin (le centre de zone coïncide avec $\mathbf{k} = 0$), à chaque valeur absolue de $\mathbf{k}$ on peut faire correspondre une longueur d'onde λ de l'état excité par l'égalité

$$|\,\mathbf{k}\,| = 2\pi/\lambda. \tag{4.12}$$

Le centre de zone correspond donc à $\lambda = \infty$ et les limites de la zone à $\lambda = 2a$, où a est la distance entre les atomes voisins équivalents par translation dans la direction $\mathbf{k}$. Dans les états avec $\lambda = 2a$, les atomes sont en opposition de phase: les valeurs de λ inférieures à $2a$ n'ont pas de sens dans une structure discrète du réseau. C'est pourquoi pour les vecteurs $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$, situés en dehors de la première zone de Brillouin, on ne peut utiliser l'équation (4.12).

Le vecteur d'onde réduit $\mathbf{k}$ caractérise les valeurs propres de l'opérateur de translation $T_\mathbf{n}$ d'un vecteur du réseau. Il est intéressant de le comparer au vecteur $\mathbf{k}$ définissant les valeurs propres de

l'opérateur de translation dans l'espace libre. Contrairement au cristal, l'espace libre est invariant par rapport à un déplacement d'un vecteur **a** quelconque et, en particulier, d'un vecteur infiniment petit $\delta\mathbf{a}$. L'opérateur de translation infiniment petite $T_{\delta\mathbf{a}}$ s'exprime en fonction de l'opérateur impulsion. En effet,

$$T_{\delta\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = (1 - \delta\mathbf{a}\nabla)\,\psi(\mathbf{r}) = \left(1 - i\frac{\delta\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}}{\hbar}\right)\psi(\mathbf{r}).$$

L'opérateur déplacement d'un vecteur fini $\mathbf{a} = \sum_i \delta\mathbf{a}_i$ est formé par l'application successive de déplacements infiniment petits

$$T_{\mathbf{a}} = \lim_{\delta\mathbf{a}_i \to 0} \prod_i T_{\delta\mathbf{a}_i} = \exp(-i\mathbf{a}\mathbf{p}/\hbar). \tag{4.13}$$

Dans les états $\psi_{\mathbf{p}}(r)$ dont la valeur **p** de l'impulsion est bien définie on a l'égalité

$$T_{\mathbf{a}}\psi_{\mathbf{p}}(r) = \exp(-i\mathbf{a}\mathbf{k})\,\psi_{\mathbf{p}}, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{4.14}$$

Par conséquent, la valeur propre de l'opérateur de translation dans l'espace libre peut être exprimée sous la forme d'un vecteur d'onde **k** relié à l'impulsion.

Par analogie, au vecteur d'onde réduit **k** du cristal, on fait correspondre le vecteur

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \tag{4.15}$$

appelé *quasi-impulsion*. Il diffère de l'impulsion habituelle par un certain nombre de propriétés.

1) La quasi-impulsion prend des valeurs discrètes dans un cristal de dimensions finies, et on ne peut pas lui faire correspondre d'opérateur impulsion différentiel ;

2) en raison de l'équivalence des vecteurs **k** et $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$, la quasi-impulsion dans le cristal est définie à un vecteur $\hbar\mathbf{g}$ près

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{g}, \tag{4.16}$$

où **g** est un vecteur quelconque du réseau réciproque ;

3) la loi de conservation des quasi-impulsions dans le cristal doit être écrite de la manière suivante :

$$\Delta\mathbf{p} = \begin{cases} 0, \\ \text{ou bien } \hbar\mathbf{g}. \end{cases} \tag{4.17}$$

La grandeur $\hbar\mathbf{g}$ dans (4.16) est parfois considérée comme l'impulsion transmise au réseau entier.

Pour toute une série de phénomènes se manifestant dans le cristal, seuls interviennent les états de quasi-impulsions $|\mathbf{p}_i| \ll \hbar|\mathbf{g}|$. Dans ce cas la loi de conservation se réduit à $\Delta\mathbf{p} = 0$;

4) dans l'espace libre, l'égalité $\lambda = 2\pi\hbar/|\mathbf{p}|$ est valable pour des valeurs de $\mathbf{p}$ aussi élevées que l'on veut. Dans le cristal, cette égalité n'a de sens que si $\lambda > 2a$.

§ 5. Propriétés générales des états stationnaires d'un cristal basées sur sa symétrie

Les états stationnaires d'un cristal ont une énergie déterminée et sont décrits par les fonctions propres de l'opérateur de Hamilton H. En raison de la symétrie de translation, l'opérateur H commute avec l'opérateur de translation T_n, c'est-à-dire

$$[H,\ T_n] = 0. \tag{5.1}$$

Les fonctions propres de l'opérateur H doivent donc être aussi fonctions propres de l'opérateur de translation. Elles seront par conséquent classées suivant les représentations irréductibles du groupe de translations. Ces fonctions dépendent du vecteur d'onde réduit $\mathbf{k}$ et vérifient les équations

$$T_n\psi^f_{\mathbf{k}\alpha} = \exp(-i\mathbf{kn})\,\psi^f_{\mathbf{k}\alpha},\quad H\psi^f_{\mathbf{k}\alpha} = E_\alpha(\mathbf{k})\,\psi^f_{\mathbf{k}\alpha}, \tag{5.2}$$

où par la lettre α on désigne l'ensemble de tous les autres nombres quantiques caractérisant l'énergie de l'état stationnaire. L'indice supérieur f de la fonction $\psi^f_{\mathbf{k}\alpha}$ numérote les états de même énergie $E_\alpha(\mathbf{k})$ (états dégénérés).

Les états correspondant à une valeur de $\mathbf{k}$ donnée sont spatialement homogènes. N'importe quel état spatialement hétérogène (incohérent) dans un cristal est décrit par une superposition d'états à $\mathbf{k}$ différents. Il n'est donc pas stationnaire.

Pour α donné, l'énergie $E_\alpha(\mathbf{k})$ prend N valeurs quasi discrètes, et l'ensemble de ces valeurs est appelé *bande énergétique*. Lorsque N tend vers l'infini, la fonction $E_\alpha(\mathbf{k})$ prend des valeurs continues. L'ensemble des différentes bandes énergétiques $E_\alpha(\mathbf{k})$ pour différents α est appelé *structure en bandes du cristal*. Sachant que deux vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ qui diffèrent l'un de l'autre d'un vecteur du réseau réciproque (3.1) sont équivalents, on doit avoir

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = E_\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{g}).$$

Cette égalité permet d'étendre la fonction $E_\alpha(\mathbf{k})$ définie pour les valeurs de $\mathbf{k}$ situées dans la première zone de Brillouin à tout l'espace $\mathbf{k}$. La fonction $E_\alpha(\mathbf{k})$ ainsi formée devient alors périodique, de périodes égales aux vecteurs de base $\mathbf{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$) du réseau réciproque.

Les nombres quantiques α dans (5.2) sont déterminés par la symétrie du cristal. L'ensemble de tous les éléments de symétrie transformant une direction du cristal en son équivalente constitue

le groupe des directions appelé *groupe ponctuel du cristal*. Généralement ce groupe diffère du groupe ponctuel du réseau direct (réseau de Bravais), et sa symétrie lui est inférieure. En d'autres termes, chaque élément de symétrie du groupe ponctuel du cristal est obligatoirement contenu dans le groupe ponctuel du réseau direct du même cristal. Mais l'inverse peut ne pas avoir lieu.

Il y a 32 groupes ponctuels, ce qui permet de classer les cristaux en 32 *classes cristallines* (voir Tableau 1). Ces classes sont divisées en syngonies. Par exemple la syngonie triclinique contient deux classes C_1, S_2; la syngonie monoclinique trois C_2, C_S, C_{2h}; la syngonie cubique cinq. L'ensemble de toutes ces classes et leur distribution suivant les syngonies peuvent être trouvés dans les livres de Kitaïgorodski [1] et Lioubarsky [2].

L'ensemble des éléments de symétrie d'un cristal transformant chaque point en un point équivalent constitue le *groupe d'espace du cristal*. Le groupe de translations est un sous-groupe du groupe d'espace. Pour les cristaux tridimensionnels il y a 230 groupes d'espace différents; pour les cristaux bidimensionnels 17 et pour les cristaux unidimensionnels 2. La première classification complète de tous les groupes d'espace a été réalisée par E. Fedorov (1895) et peu après par A. Schönflies.

Parmi les 230 groupes spatiaux, 73 sont simples. Dans les groupes d'espace simples, tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel associé des directions du cristal sont à la fois éléments de symétrie du groupe d'espace. Par conséquent ces opérations de symétrie transforment non seulement les directions, mais aussi les points en leurs équivalents. Le groupe ponctuel est ainsi un sous-groupe du groupe d'espace.

Dans les 157 groupes restants, le groupe ponctuel du cristal n'est pas sous-groupe du groupe d'espace. Le diamant, le silicium, l'étain, le bismuth, le germanium, l'anthracène, le naphtalène et d'autres ont des groupes spatiaux de ce type. Ces groupes d'espace contiennent des éléments de symétrie spéciaux appelés *axes hélicoïdaux essentiels* et *miroirs avec glissement* ou *plans de glissement essentiels* *).

Les axes hélicoïdaux et les plans de glissement sont des rotations et des réflexions associées à des translations d'une fraction de période le long de la direction de l'axe ou parallèlement au plan de glissement. Par exemple l'axe hélicoïdal d'ordre deux est constitué d'une rotation de 180° suivie d'une translation d'une demi-période le long de l'axe de rotation. Sur la figure 7 on a représenté un axe hélicoïdal d'ordre deux (*a*) et un plan de glissement (*b*) pour différentes structures.

*) Les axes hélicoïdaux et les plans de glissement sont appelés essentiels s'ils représentent de nouveaux éléments de symétrie du réseau de Bravais. Dans le réseau cubique simple il y a des plans de glissement. Cependant ces plans ne représentent pas de nouveaux éléments de symétrie.

Les mailles élémentaires de cristaux monoatomiques dont les éléments de symétrie constituent un groupe d'espace simple comportent un seul atome. Les cristaux monoatomiques dont le groupe d'espace contient des axes hélicoïdaux ou des plans de glissement ont deux atomes ou plus par maille élémentaire. Par exemple la maille élémentaire du cristal de germanium possède quatre atomes et le groupe d'espace un axe hélicoïdal d'ordre quatre. Les mailles

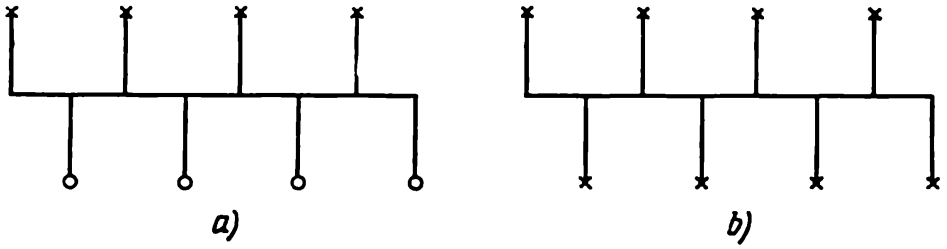


Fig. 7. Axe hélicoïdal d'ordre deux (*a*) et plan de glissement (*b*).
Les croix indiquent la queue des flèches, et les cercles la pointe.

élémentaires du diamant, du silicium, de l'étain, du bismuth ont deux atomes ; les cristaux moléculaires d'anthracène et de naphtalène ont deux molécules par maille élémentaire.

Si le groupe ponctuel R du cristal a l éléments de symétrie $(E, R_2, R_3, \ldots, R_l)$, chaque élément du groupe d'espace G du cristal peut être écrit comme un produit d'un opérateur de translation T_n par un *élément « de rotation »* $\alpha_i R_i$ $(i = 2, \ldots, l)$, où α_i sont des opérateurs de translation d'une fraction de période du réseau pour les axes hélicoïdaux et les plans de glissement essentiels. Pour les rotations et les réflexions simples α_i coïncide avec l'élément unité E du groupe. Dans les groupes d'espace simples, tous les α_i coïncident avec E et les éléments « de rotation » le sont avec les éléments du groupe ponctuel R.

En utilisant le sous-groupe des translations on peut former le *groupe-facteur* G/T du groupe d'espace G par rapport au sous-groupe des translations T. Le groupe-facteur représente un groupe dont l'« élément » unité est le sous-groupe des translations lui-même, chacun des autres « éléments » étant constitué par l'ensemble des produits d'un élément de rotation donné $\alpha_i R_i$ du groupe d'espace par tous les éléments T_n du sous-groupe des translations. Ainsi le groupe-facteur G/T est formé par les éléments

$$T, \; T\alpha_2 R_2, \; \ldots, \; T\alpha_l R_l.$$

Il est important de remarquer que ce groupe-facteur G/T est isomorphe au groupe ponctuel R du cristal, c'est-à-dire que l'on peut établir une correspondance biunivoque entre les éléments de ces

groupes. Par suite de l'isomorphisme n'importe quelle représentation du groupe R est aussi représentation du groupe-facteur G/T.

Les fonctions $\psi^{f}_{\mathbf{k}\beta}$ pour $\mathbf{k} = 0$ ne changent pas par translation. Par contre, l'action des éléments « de rotation » $\alpha_i R_i$, qui sont les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal, sur les fonctions $\psi^{f}_{0\beta}$ les transforme en combinaisons linéaires de fonctions $\psi^{f'}_{0\beta}$ de même énergie E_β

$$\alpha_i R_i \psi^{f}_{0\beta} = \sum_{f'} A_{f'f}(i)\, \psi^{f'}_{0\beta}, \quad i = 1, 2, \ldots, l.$$

Les coefficients de cette transformation $A_{f'f}(i)$ forment une matrice. Cette matrice est *représentation irréductible du groupe-facteur G/T*. Le rang de cette matrice définit le degré de dégénérescence de l'état énergétique correspondant du cristal. Ainsi, en utilisant les représentations irréductibles du groupe-facteur G/T (ou du groupe ponctuel R de symétrie du cristal, caractérisant la symétrie des directions et isomorphe à G/T) on peut classer les fonctions des états stationnaires du cristal.

Les représentations irréductibles auxquelles se rapportent les fonctions $\psi_{0\beta}$ caractérisent leurs propriétés de symétrie. Elles déterminent les règles de sélection entre les états stationnaires du cristal, lorsqu'il est soumis à l'action d'une excitation extérieure. Il est essentiel que les fonctions d'onde $\psi_{0\beta}$ associées à des représentations irréductibles différentes soient orthogonales entre elles.

Dans les processus d'absorption et d'émission de lumière de grande longueur d'onde (par rapport à la constante du réseau), les états de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ petit jouent le rôle principal. Pour ces processus, la région centrale $\mathbf{k} \approx 0$ de la première zone de Brillouin est donc prépondérante.

Pour d'autres phénomènes, au contraire, il convient d'étudier des états à $\mathbf{k} \neq 0$. On peut aussi dans ce cas classer les états stationnaires suivant la symétrie des directions cristallographiques. Soit un cristal dont le groupe spatial est simple. Le groupe de symétrie ponctuel y est un sous-groupe du groupe d'espace, et tous les éléments de symétrie laissent l'opérateur d'énergie du cristal invariant.

Tous les éléments de symétrie du groupe ponctuel du cristal transforment chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de la première zone de Brillouin en un certain nombre de vecteurs d'onde. L'ensemble de tous ces vecteurs d'onde constitue l'*étoile* $\mathbf{k}$ ou l'*étoile de la représentation* $\mathbf{k}$. Lorsque l'extrémité du vecteur $\mathbf{k}$ ne correspond pas à un point singulier de la zone de Brillouin (axe de symétrie, plan de symétrie ou frontière de zone), le nombre des vecteurs de l'étoile est égal au nombre d'éléments du groupe de symétrie ponctuelle. Une telle étoile est dite *non dégénérée*. Si l'extrémité du vecteur coïncide avec un point singulier de la zone, deux ou plusieurs vecteurs de l'étoile sont confondus. Dans ce cas l'étoile est dite *dégénérée*. En particulier,

pour tous les cristaux le centre de la zone de Brillouin correspond à une étoile dégénérée dont le vecteur d'onde **k** est nul. Le centre de zone est un point singulier habituellement noté Γ.

A titre d'exemple représentons les points singuliers de la zone de Brillouin sur un réseau quadratique plan. La zone de Brillouin est un carré représenté sur la figure 8. Le groupe de symétrie ponctuel de cette zone a huit éléments de symétrie : E (l'identité) ; C_4, C_4^2, C_4^3 axes de symétrie d'ordre quatre (avec des rotations de 90°, 180° et 270°) et quatre miroirs (ou plans de réflexion) σ_x, σ_y, σ_d et $\sigma_{d'}$. Les deux premiers sont respectivement perpendiculaires aux axes k_x et k_y, les deux autres contiennent l'axe d'ordre quatre et les diagonales du carré.

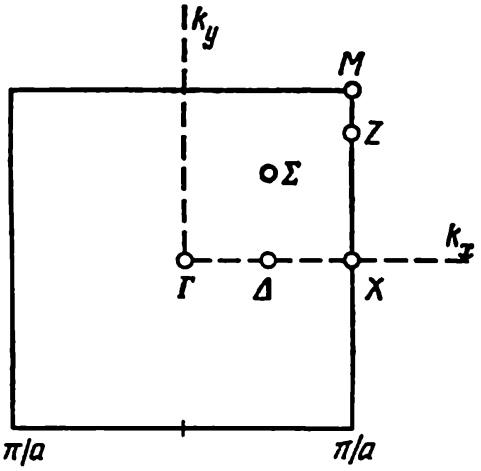


Fig. 8. Points singuliers de la zone de Brillouin du réseau quadratique plan.

Les quatre vecteurs d'onde correspondant aux sommets du carré sont équivalents, puisqu'ils diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque. C'est pourquoi le point M, comme le centre de zone Γ, est associé à une étoile dégénérée constituée d'un seul vecteur. Au point X situé sur l'axe de symétrie à la limite de la zone de Brillouin correspond une étoile dégénérée de deux vecteurs. Les points Δ et Σ, situés sur les axes de symétrie, mais qui ne se confondent pas avec X et M, et les points Z situés à la limite de la zone et qui ne se confondent pas avec X et M sont associés à une étoile dégénérée de quatre vecteurs. Les autres points, situés à l'intérieur de la zone de Brillouin ne possèdent aucune singularité, il leur correspond des étoiles non dégénérées constituées de huit vecteurs.

Soit un vecteur d'onde **k** d'une étoile non dégénérée. Le nombre de vecteurs de l'étoile est égal au nombre l des éléments de symétrie du groupe ponctuel du cristal. Les énergies des états pour tous les vecteurs de l'étoile, α étant fixé, sont toutes égales :

$$E_\alpha(\mathbf{k}_1) = E_\alpha(\mathbf{k}_2) = \ldots = E_\alpha(\mathbf{k}_l). \tag{5.3}$$

Il leur correspond les fonctions

$$\psi^{(i)}_{\mathbf{k}_1\alpha},\ \psi^{(i)}_{\mathbf{k}_2\alpha},\ \ldots,\ \psi^{(i)}_{\mathbf{k}_l\alpha} \tag{5.4}$$

qui s'échangent sous l'action des opérations de symétrie du groupe ponctuel. Toutes sont relatives à la même représentation irréductible de ce groupe. La dimension de la représentation du groupe d'espace est dans ce cas l fois plus grande que la dimension de la représentation correspondante du groupe ponctuel.

Lorsque le vecteur $\mathbf{k}_1$ appartient à une étoile dégénérée de m vecteurs $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \ldots, \mathbf{k}_m$, les éléments de symétrie du groupe ponctuel peuvent être divisés en deux catégories: 1) les éléments de symétrie laissant $\mathbf{k}_1$ invariant (toutes les rotations autour de la direction de $\mathbf{k}_1$ et les réflexions dans les plans contenant $\mathbf{k}_1$); 2) les éléments de symétrie échangeant deux vecteurs de l'étoile. Les éléments de symétrie de la première catégorie forment un sous-groupe du groupe ponctuel entier du cristal. On l'appelle *groupe du vecteur d'onde*. On peut alors classer les fonctions d'onde relatives à une même énergie suivant les représentations irréductibles (A, B, ...) du groupe du vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$. A chaque représentation correspondent une valeur de l'énergie et m fonctions différant par leur vecteur d'onde $\mathbf{k}_i$ (appartenant à l'étoile):

$$\psi^{(i)}_{\mathbf{k}_1 A},\ \psi^{(i)}_{\mathbf{k}_2 A},\ \ldots,\ \psi^{(i)}_{\mathbf{k}_m A} — \text{énergie } E_A(\mathbf{k}_1);$$
$$\psi^{(i)}_{\mathbf{k}_1 B},\ \psi^{(i)}_{\mathbf{k}_2 B},\ \ldots,\ \psi^{(i)}_{\mathbf{k}_m B} — \text{énergie } E_B(\mathbf{k}_1);$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

l'indice i numérote la fonction de chaque représentation irréductible (A, B, ...) du groupe ponctuel du vecteur d'onde.

Considérons par exemple le point Δ de la zone de Brillouin de la figure 8. Il lui correspond une étoile de quatre vecteurs. Le groupe de ces vecteurs ou groupe des points Δ de la zone contient deux éléments de symétrie E, σ_{yy} et possède deux représentations unidimensionnelles irréductibles indiquées dans le Tableau 2. L'une est totalement symétrique, l'autre change de signe par l'opération σ_{yy}. Dans ce cas, à une énergie donnée correspondent seulement quatre fonctions associées à l'une de ces deux représentations, par exemple

$$\psi_{\mathbf{k}_1\Delta_1},\ \psi_{\mathbf{k}_2\Delta_2},\ \psi_{\mathbf{k}_3\Delta_3},\ \psi_{\mathbf{k}_4\Delta_4}.$$

Les points Σ et Z présentent une situation analogue et leurs représentations irréductibles sont indiquées dans le Tableau 2.

Au point X correspond une étoile dégénérée de deux vecteurs d'onde. Le groupe de ces vecteurs d'onde (groupe du point X) contient quatre éléments de symétrie et quatre représentations irréductibles unidimensionnelles (Tableau 2). C'est pourquoi à une valeur de l'énergie correspondent deux fonctions associées chacune à l'une des quatre représentations irréductibles du groupe des points X.

Au point Γ correspond une étoile dégénérée d'un vecteur $\mathbf{k} = 0$. Ici le groupe du vecteur d'onde coïncide avec le groupe ponctuel complet du cristal. La classification des états doit donc être effectuée suivant les représentations irréductibles de ce groupe. En particulier, pour un réseau quadratique (voir fig. 8) il y a cinq représentations irréductibles pour le groupe ponctuel du point Γ. L'une d'entre elles est bidimensionnelle. Au point M la situation est analogue.

Tableau 2

Représentations irréductibles des points singuliers de la zone de Brillouin pour le réseau quadratique représenté sur la figure 8

Δ	E	σ_y
Δ_1	1	1
Δ_2	1	−1

Σ	E	σ_d
Σ_1	1	1
Σ_2	1	−1

Z	E	σ_x
Z_1	1	1
Z_2	1	−1

X	E	C_4^2	σ_x	σ_y
X_1	1	1	1	1
X_2	1	1	−1	−1
X_3	1	−1	1	−1
X_4	1	−1	−1	1

Γ	M	E	C_4	C_4, C_4^3	σ_y σ_x	$\sigma_{d'}$ σ_d
Γ_1	M_1	1	1	1	1	1
Γ_2	M_2	1	1	1	−1	−1
Γ_3	M_3	1	1	−1	1	−1
Γ_4	M_4	1	1	−1	−1	1
Γ_5	M_5	2	−2	0	0	0

Ainsi les représentations irréductibles du groupe d'espace sont caractérisées: 1) par un ensemble de vecteurs d'onde constituant une étoile, 2) par les représentations irréductibles du groupe du vecteur d'onde, habituellement dénommées *petites représentations*. La dimension des représentations du groupe d'espace est le produit du nombre de vecteurs de l'étoile par la dimension de la représentation irréductible du groupe du vecteur d'onde.

Lorsque l'on étudie la variation de l'énergie des états stationnaires en fonction du vecteur d'onde, on remarque une importante propriété — de part et d'autre de la limite de zone, E_α (**k**) a la même valeur. En d'autres termes, la fonction E_α (**k**) passe par un maximum ou un minimum à la limite de la zone de Brillouin.

Pour des cristaux dont le groupe d'espace contient des axes hélicoïdaux ou des plans de glissement essentiels (ou les deux à la fois), en certains points ou lignes à la surface de la zone de Brillouin, les représentations irréductibles sont toutes bidimensionnelles. En ces points de la zone, on doit donc observer la *fusion des bandes* — les énergies E_α (**k**) correspondant aux différentes fonctions $\psi_{\mathbf{k}\alpha}$ pour les vecteurs **k** situés en ces points singuliers de la zone deviennent égales. Par exemple la structure bidimensionnelle représentée sur la figure 9,*a* présente un plan de glissement perpendiculaire à l'axe y. La fusion des bandes est alors réalisée le long du côté $k_x = \pi/a$ de la zone de Brillouin (voir fig. 9,*b*).

La démonstration de cette fusion fait intervenir la symétrie du hamiltonien par rapport à l'inversion du temps. L'*inversion du temps* signifie le changement de signe du temps (t devient $-t$). Lorsque le cristal ne se trouve pas dans un champ magnétique extérieur, l'opérateur de Hamilton est invariant non seulement vis-à-vis des opérateurs de symétrie spatiale du cristal, mais aussi vis-à-vis de l'inversion du temps.

Par inversion du temps le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ devient $-\mathbf{k}$. Par suite de l'invariance de l'opérateur de Hamilton vis-à-vis de l'in-

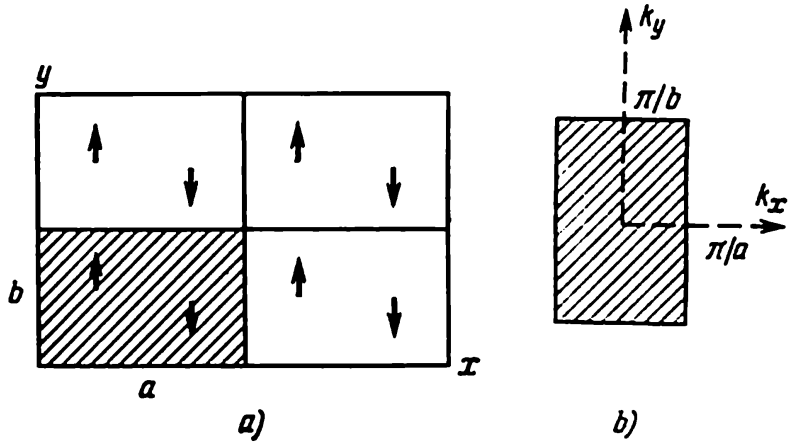


Fig. 9. Structure bidimensionnelle comportant un plan de glissement perpendiculaire à l'axe y (a) et sa zone de Brillouin (b).

version du temps on obtient donc pour les excitations indépendantes du spin

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = E_\alpha(-\mathbf{k}). \tag{5.5}$$

Cela signifie que la bande énergétique de ces excitations présente dans l'espace $\mathbf{k}$ un centre d'inversion. L'égalité (5.5) doit être vérifiée même pour des cristaux dont le groupe d'espace ne contient pas l'élément inversion.

Si l'excitation dépend du spin (excitation monoélectronique dans un cristal par exemple), par inversion du temps, le vecteur d'onde est inversé en même temps que le spin de l'électron. Dans ce cas l'égalité (5.5) doit être remplacée par

$$E_{\alpha\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\alpha\downarrow}(-\mathbf{k}), \tag{5.6}$$

la flèche près de l'indice α symbolisant l'état de spin.

Dans un cristal optiquement actif (qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière), la lumière se propage transversalement le long de l'axe optique avec deux fréquences $\omega_1^{\perp}(\mathbf{k})$ et $\omega_2^{\perp}(\mathbf{k})$ correspondant aux deux polarisations circulaires droite et gauche. Par inversion du signe du temps, le signe de la polarisation circulaire

change. Les deux fréquences sont donc liées par la relation

$$\omega_1^{\perp}(\mathbf{k}) = \omega_2^{\perp}(-\mathbf{k}).$$

Pour des ondes longitudinales $\omega''(\mathbf{k}) = \omega''(-\mathbf{k})$.

La symétrie du hamiltonien dans l'inversion du temps peut conduire à une dégénérescence supplémentaire des bandes énergétiques du cristal. Cette question a été abordée pour la première fois par Wigner en 1932 (voir [3, 4]).

Dans les chapitres suivants, nous étudierons plus en détail les propriétés des états excités de différents types et quelques-unes de leurs manifestations.

CHAPITRE II

PHONONS DANS LES CRISTAUX COVALENTS ET MOLÉCULAIRES

Selon le caractère des forces reliant les atomes (ou les ions), les solides sont divisés en cristaux *moléculaires*, *covalents*, *ioniques* et *métalliques*. Entre chaque type, il n'y a pas de frontière nette. Cette division est cependant utile dans la mesure où elle reflète les types de force prépondérants agissant entre les unités structurales de base.

Dans les cristaux covalents et moléculaires, les unités structurales de base sont des atomes ou des molécules neutres, liés par des forces de faible rayon d'action — covalentes ou de Van der Waals. L'énergie des liaisons covalentes diminue exponentiellement avec la distance. L'énergie des liaisons de Van der Waals est inversement proportionnelle à la sixième puissance de la distance.

Dans les cristaux ioniques, le rôle fondamental est joué par les interactions coulombiennes à grande distance entre les ions constituant le cristal. Dans ces cristaux le mouvement des ions s'accompagne de l'apparition d'un champ électromagnétique interne. C'est pourquoi la théorie du mouvement vibratoire des ions dans un cristal ionique (voir chap. III) est plus complexe que la théorie du mouvement des atomes dans les cristaux covalents et moléculaires.

Dans ce chapitre on considère le mouvement des atomes dans les cristaux covalents et moléculaires. De nombreux diélectriques se rattachent à ces types de cristaux — le diamant, les gaz rares solides (Ar, Kr, He, . . .), les cristaux de nombreux composés organiques (CH_4, C_6H_6, $C_{10}H_8$, . . .), des semi-conducteurs (Ge, Si, GaAs, GaSb et autres).

§ 6. Phonons dans un cristal unidimensionnel contenant un atome par maille élémentaire

Considérons d'abord le cas simple d'un cristal unidimensionnel composé d'atomes identiques, de masse m, dont la position d'équilibre est donnée par le vecteur du réseau

$$\mathbf{n} = n\mathbf{a}_3 \quad n = 1, 2, \ldots, N. \tag{6.1}$$

Supposons que les déplacements transversaux et longitudinaux des atomes soient indépendants. Soit ξ_n l'un de ces déplacements concernant l'atome occupant le nœud n. Pour exprimer l'énergie potentielle U en fonction du déplacement des atomes neutres, on conviendra de ne tenir compte que des interactions entre atomes voisins (le cas général sera étudié plus loin):

$$U = \frac{1}{2}\gamma \sum_n (\xi_n - \xi_{n-a})^2. \tag{6.2}$$

L'énergie cinétique est fonction de la vitesse du déplacement $\dot{\xi}_n$:

$$K = \frac{1}{2} m \sum_n \dot{\xi}_n^2. \tag{6.3}$$

Introduisons les conditions cycliques

$$\xi_n = \xi_{n+Na}. \tag{6.4}$$

Pour un réseau unidimensionnel (6.1) la zone de Brillouin est limitée par

$$-\pi \leqslant ka < \pi.$$

A l'intérieur de cette zone, le vecteur d'onde k parcourt N valeurs non équivalentes

$$k = \frac{2\pi\mu}{Na^2} a, \quad \mu = 0, \pm 1, \ldots, \frac{N}{2}. \tag{6.5}$$

A la place des déplacements atomiques ξ_n, utilisons un système de coordonnées généralisées plus commode A_k. Ce système caractérise le mouvement collectif des atomes pour une valeur déterminée de k. On pose donc

$$\xi_n = N^{-1/2} \sum_k A_k \exp(ikn). \tag{6.6}$$

Les nouvelles variables doivent vérifier la condition

$$A_k = A^*_{-k} \tag{6.7}$$

pour que ξ_n soit réel. La sommation (6.6) est effectuée sur toutes les valeurs possibles (6.5) du vecteur d'onde.

A partir de (6.1) et de (6.5) on peut montrer deux égalités importantes:

$$\frac{1}{N} \sum_n \exp[i(k-k')n] = \delta_{kk'}, \quad \frac{1}{N} \sum_k \exp[i(n-n')k] = \delta_{nn'}. \tag{6.8}$$

Ces relations (6.8) permettent de trouver la transformation inverse de (6.6)

$$A_k = N^{-1/2} \sum_n \xi_n \exp(-ikn). \tag{6.8a}$$

Partant de (6.6) exprimons les énergies potentielle et cinétique du cristal en fonction des nouvelles coordonnées collectives et de leurs dérivées par rapport au temps:

$$U=\frac{1}{2}m\sum_{\mathbf{k}}\Omega^2(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}A_{-\mathbf{k}},\quad K=\frac{1}{2}m\sum_{\mathbf{k}}\dot{A}_{\mathbf{k}}\dot{A}_{-\mathbf{k}},\tag{6.9}$$

dans cette expression

$$m\Omega^2(\mathbf{k})=m\Omega^2(-\mathbf{k})=4\gamma\sin^2\frac{\mathbf{ka}}{2}.\tag{6.10}$$

La fonction de Lagrange classique prend la forme

$$L\equiv K-U=\frac{1}{2}m\sum_{\mathbf{k}}[\dot{A}_{\mathbf{k}}\dot{A}_{-\mathbf{k}}-\Omega^2(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}A_{-\mathbf{k}}].\tag{6.11}$$

Cette expression permet de calculer les impulsions généralisées correspondant aux coordonnées généralisées $A_{\mathbf{k}}$:

$$P_{\mathbf{k}}=\frac{\partial L}{\partial\dot{A}_{\mathbf{k}}}=m\dot{A}_{-\mathbf{k}}.\tag{6.12}$$

Si l'on introduit l'impulsion $p_{\mathbf{n}}=m\dot{\xi}_{\mathbf{n}}$ liée au déplacement $\xi_{\mathbf{n}}$, en utilisant (6.8a) et (6.12) on obtient

$$P_{\mathbf{k}}=N^{-1/2}\sum_{\mathbf{n}}p_{\mathbf{n}}\exp(i\mathbf{kn}).\tag{6.13}$$

Les égalités (6.12) et (6.9) permettent d'écrire l'énergie classique E en fonction des coordonnées généralisées $A_{\mathbf{k}}$ et des impulsions généralisées $P_{\mathbf{k}}$:

$$E=K+U=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left[\frac{1}{m}P_{\mathbf{k}}P_{-\mathbf{k}}+m\Omega^2(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}A_{-\mathbf{k}}\right].\tag{6.14}$$

Pour passer à la mécanique quantique, il suffit d'exprimer les grandeurs $\xi_{\mathbf{n}}$ et $p_{\mathbf{n}}$ sous forme opératorielle. Ces opérateurs vérifient la relation de commutation

$$[\hat{\xi}_{\mathbf{n}},\ \hat{p}_{\mathbf{n}'}]=i\hbar\delta_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}'}.\tag{6.15}$$

Les coordonnées généralisées (6.8) et les impulsions généralisées (6.13) deviennent maintenant des opérateurs liés par la relation de commutation

$$[\hat{A}_{\mathbf{k}},\ \hat{P}_{\mathbf{k}'}]=i\hbar\delta_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'}.\tag{6.16}$$

L'énergie (6.14) donne l'opérateur énergie

$$H=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left\{\frac{1}{m}\hat{P}_{\mathbf{k}}\hat{P}_{-\mathbf{k}}+m\Omega^2(\mathbf{k})\,\hat{A}_{\mathbf{k}}\hat{A}_{-\mathbf{k}}\right\}.\tag{6.17}$$

On se propose de simplifier cette expression en introduisant de nouveaux opérateurs $b_{\mathbf{k}}$, $b^{+}_{-\mathbf{k}}$ définis par

$$\hat{A}_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega(\mathbf{k})}}\,(b_{\mathbf{k}} + b^{+}_{-\mathbf{k}}), \quad \hat{P}_{\mathbf{k}} = i\sqrt{\frac{m\hbar\Omega(\mathbf{k})}{2}}\,(b^{+}_{\mathbf{k}} - b_{-\mathbf{k}}). \tag{6.18}$$

D'après les relations (6.16), les nouveaux opérateurs $b_{\mathbf{k}}$ et $b^{+}_{-\mathbf{k}}$ doivent vérifier les relations de commutation

$$[b_{\mathbf{k}},\ b^{+}_{\mathbf{k}'}] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}, \quad [b_{\mathbf{k}},\ b_{\mathbf{k}'}] = 0. \tag{6.19}$$

Les opérateurs vérifiant (6.19) sont appelés *opérateurs de Bose.*

Substituant (6.18) dans (6.17) on exprime l'opérateur énergie en fonction des nouveaux opérateurs

$$H = \frac{\hbar}{2}\sum_{\mathbf{k}} \Omega(\mathbf{k})\,[b^{+}_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}} b^{+}_{\mathbf{k}}]. \tag{6.20}$$

Effectuant la transformation correspondante dans (6.6) on obtient la valeur de l'opérateur déplacement de l'atome **n**

$$\hat{\xi}_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\Omega(\mathbf{k})}}\,\exp(i\mathbf{k}\mathbf{n})\,(b_{\mathbf{k}} + b^{+}_{-\mathbf{k}}). \tag{6.21}$$

Expliquons le sens physique des nouveaux opérateurs $b_{\mathbf{k}}$ et $b^{+}_{\mathbf{k}}$. Ces opérateurs agissent dans l'espace des fonctions (voir [5])

$$|\ \ldots,\ \nu_{\mathbf{k}},\ \ldots\ \rangle$$

dépendant du nombre de remplissage $\nu_{\mathbf{k}}$ (=0, 1, 2, . . .) des états de vecteur d'onde **k**. Posons

$$|\nu_{\mathbf{k}}\rangle \equiv |\ 0,\ 0,\ \ldots,\ \nu_{\mathbf{k}},\ \ldots,\ 0\ \rangle$$

et exprimons l'action des opérateurs $b_{\mathbf{k}}$, $b^{+}_{\mathbf{k}}$ sur les fonctions $|\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle$ sous la forme

$$b^{+}_{\mathbf{k}}|\nu_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{\nu_{\mathbf{k}}+1}\,|\nu_{\mathbf{k}}+1\rangle, \quad b_{\mathbf{k}}|\nu_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{\nu_{\mathbf{k}}}\,|\nu_{\mathbf{k}}-1\rangle. \tag{6.22}$$

Ces expressions sont choisies de telle sorte que les opérateurs $b_{\mathbf{k}}$ et $b^{+}_{\mathbf{k}}$ vérifient les relations de commutation (6.19). On suppose que les fonctions $|\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle$ sont normées par la condition

$$\langle\ \nu_{\mathbf{k}}\ |\ \nu_{\mathbf{k}'}\rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \tag{6.23}$$

D'après (6.22) on constate que l'opérateur $b^{+}_{\mathbf{k}}$ augmente le nombre de remplissage $\nu_{\mathbf{k}}$ d'une unité dans l'état déterminé par la fonction $|\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle$, alors que l'opérateur $b_{\mathbf{k}}$ le diminue d'une unité. En utilisant (6.22) on trouve les égalités

$$b^{+}_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}\ |\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle = \nu_{\mathbf{k}}\ |\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle, \quad b_{\mathbf{k}} b^{+}_{\mathbf{k}}\ |\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle = (\nu_{\mathbf{k}} + 1)\ |\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle. \tag{6.24}$$

Cette expression (6.24) indique que les fonctions $|\ \nu_{\mathbf{k}}\ \rangle$ sont fonctions propres de l'opérateur $b^{+}_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}$, la valeur propre correspondante est $\nu_{\mathbf{k}}$.

L'opérateur énergie (6.20) peut être transformé en utilisant les relations de commutation (6.19):

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\Omega(\mathbf{k}) \left(b_{\mathbf{k}}^{+} b_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right). \tag{6.25}$$

L'état fondamental du cristal est décrit par la fonction $|0\rangle$. Dans cet état l'énergie

$$E_0 = \langle 0|H|0\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\Omega(\mathbf{k}) \tag{6.26}$$

est minimale.

Dans la représentation d'Heisenberg [5], l'évolution des opérateurs $b_{\mathbf{k}}$ au cours du temps est définie par les équations

$$i\hbar \dot{b}_{\mathbf{k}}(t) = [b_{\mathbf{k}}(t), H], \quad b_{\mathbf{k}}(0) = b_{\mathbf{k}}.$$

Remplaçant dans cette équation H par son expression (6.25), puis utilisant le commutateur (6.19) on a

$$b_{\mathbf{k}}(t) = b_{\mathbf{k}} \exp(-i\Omega(\mathbf{k})\, t).$$

Conformément à (6.24) et (6.25) l'énergie du cristal dans l'état $|\nu_{\mathbf{k}}\rangle$ est

$$E_{\nu_{\mathbf{k}}} = \langle \nu_{\mathbf{k}} | H | \nu_{\mathbf{k}} \rangle = E_0 + \nu_{\mathbf{k}} \hbar\Omega(\mathbf{k}). \tag{6.27}$$

La valeur moyenne (dans ce même état) de l'opérateur déplacement de l'atome $\mathbf{n}$ (calculée à partir de l'expression (6.21)) $\langle \nu_{\mathbf{k}} | \hat{\xi}_{\mathbf{n}} | \nu_{\mathbf{k}} \rangle$ est nulle. Par ailleurs la valeur moyenne du carré du déplacement est indépendante de la position de l'atome dans la chaîne

$$\langle \nu_{\mathbf{k}} | \hat{\xi}_{\mathbf{n}}^{2} | \nu_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\hbar\nu_{\mathbf{k}}}{mN\Omega(\mathbf{k})} + \sum_{\mathbf{k}'(\neq 0)} \hbar\,[2mN\Omega(k')]^{-1}. \tag{6.28}$$

Le deuxième terme représente la contribution des « vibrations de zéro » (lorsque tous les $\nu_{\mathbf{k}} = 0$).

La valeur $\mathbf{k} = 0$ correspond à un déplacement du cristal en entier: $\Omega(0) = 0$. Ainsi pour $\mathbf{k} = 0$ les atomes ne vibrent pas, c'est pourquoi la sommation dans (6.28) est effectuée sur toutes les valeurs non nulles de $\mathbf{k}$. Dans cette somme les valeurs absolues de $\mathbf{k}$ sont égales ou supérieures à $2\pi/Na$, c'est-à-dire $\Omega \geqslant \frac{2\pi}{N}\sqrt{\frac{\gamma}{m}}$.

Les états stationnaires excités sont donc répartis dans tout le cristal. Ils sont déterminés par un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ (une quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et une énergie $\hbar\Omega(\mathbf{k})$). Ces états excités sont appelés *phonons*. D'après (6.10) les états de vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$ ont la même énergie.

Les nombres ν_k figurant dans les fonctions $|\nu_k\rangle$ indiquent le nombre de phonons dans un état donné. Le calcul de la fonction $|\nu_k\rangle$ d'un état avec ν_k phonons peut être effectué par applications successives de l'opérateur b_k^+ sur la fonction de l'état vide $|0\rangle$:

$$|\nu_k\rangle (\nu_k!)^{-1/2} (b_k^+)^{\nu_k} |0\rangle.$$

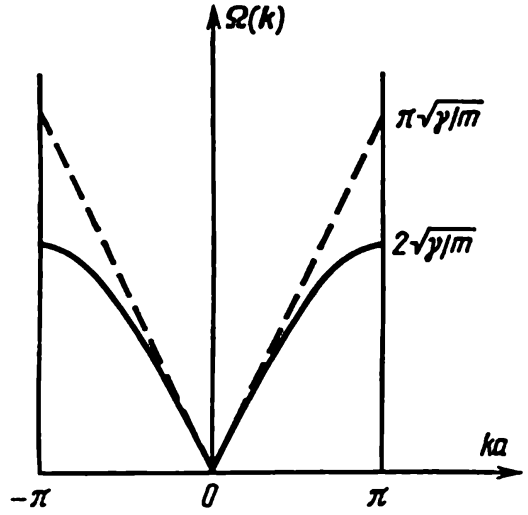


Fig. 10. Dispersion des phonons acoustiques.

Sur la figure 10 on a représenté les variations de la fréquence des phonons en fonction du vecteur d'onde:

$$\Omega(\mathbf{k}) = \Omega(-\mathbf{k}) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \sin \frac{(\mathbf{ka})}{2} \right|. \quad (6.29)$$

Si l'on connaît la fréquence des phonons en fonction de $\mathbf{k}$, on peut calculer la vitesse de phase V_{ph} et la vitesse de groupe V_g des excitations élémentaires correspondantes

$$V_{ph} = \frac{\Omega(\mathbf{k})}{k} = \frac{2}{k}\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \sin \frac{(\mathbf{ka})}{2} \right|, \quad V_g = \frac{d\Omega(k)}{dk} = a\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \cos \frac{(\mathbf{ka})}{2} \right|. \quad (6.30)$$

Pour des excitations de grande longueur d'onde, $ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1$, (6.29) et (6.30) se simplifient

$$\Omega(\mathbf{k}) = ka\sqrt{\frac{\gamma}{m}} = kV_{ph}, \quad V_{ph} = V_g = a\sqrt{\frac{\gamma}{m}}. \quad (6.30a)$$

Les excitations de grande longueur d'onde peuvent être considérées comme des ondes élastiques se propageant dans le milieu. La vitesse de ces ondes (vitesse du son) est déterminée en mécanique par l'expression $V_{ac} = \sqrt{E/\rho}$, où E est le module de Young et ρ la densité. Ici $\rho = m/a$ et le module de Young qui est le rapport de la force $\gamma(\xi_n - \xi_{n-1})$ à la déformation relative correspondante $(\xi_n - \xi_{n-1})/a$ est égal à $E = \gamma a$. Ainsi $V_{ac} = \sqrt{\frac{\gamma}{m}}\, a$. Les excitations élémentaires de grande longueur d'onde ($ka \ll 1$) correspondent bien aux ondes acoustiques dans un milieu élastique. C'est pourquoi ces excitations sont appelées *phonons acoustiques*.

Lorsque le vecteur d'onde s'approche de la limite de la zone de Brillouin ($ka \to \pi$ ou $\lambda \to 2a$), la vitesse de phase V_{ph} tend vers $\frac{2a}{\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{m}}$, et la vitesse de groupe tend vers zéro.

Au début de ce paragraphe, nous avons supposé que les interactions se limitaient aux atomes voisins. Mais si l'on désire s'abstraire de cette condition, au lieu d'écrire l'énergie potentielle sous la forme (6.2) (dans l'approximation harmonique), il faut exprimer cette grandeur de la manière suivante:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n, l}{}' \gamma_l (\xi_n - \xi_{n-l})^2. \tag{6.31}$$

Lorsqu'on passe aux coordonnées généralisées, on retrouve les expressions (6.9), mais le carré de la fréquence sera défini par la formule

$$m\Omega^2(\mathbf{k}) = 4 \sum_{l} \gamma_l \sin^2 \frac{(\mathbf{kl})}{2}, \quad \mathbf{l} = l\mathbf{a}; \quad l = 1, \ldots, N. \tag{6.32}$$

Dans la somme (6.32) on peut se limiter aux premiers termes. Par exemple pour une interaction de Van der Waals $\gamma_l = \gamma_1 a^6 \mid l \mid^{-6}$, la contribution du deuxième terme de la somme (6.32) ne représente pour $l = 2a$ que 0,016 fois la contribution du premier.

Etudions comment varient les résultats obtenus lorsque l'on substitue aux conditions cycliques (6.4) de nouvelles conditions aux limites dans lesquelles l'atome initial et l'atome final sont fixes. Afin de ne pas modifier le nombre de degrés de liberté du cristal, il convient d'utiliser une chaîne de $N + 2$ atomes dont la position est donnée par les vecteurs du réseau

$$\mathbf{n} = n\mathbf{a}, \quad n = 0, 1, \ldots, N + 1. \tag{6.33}$$

Les expressions suivantes représentent les conditions aux limites

$$\xi_0 = \xi_{(N+1)a} = 0, \tag{6.34}$$

l'énergie cinétique et l'énergie potentielle

$$K = \frac{m}{2} \sum_{n} \dot{\xi}_n^2,$$

$$U = \frac{\gamma}{2} \sum_{n} (\xi_n - \xi_{n-a})^2 = \gamma \sum_{n} (\xi_n^2 - \xi_n \xi_{n-a}). \tag{6.35}$$

La transformation canonique

$$\xi_n = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{l} A_l \sin(\mathbf{ln}) \tag{6.36}$$

permet de passer des déplacements ξ_n aux coordonnées généralisées A_k. Dans cette expression le vecteur l prend les N valeurs suivantes:

$$l = \frac{\pi\mu a}{(N+1)\,a^2}, \quad \mu = 1, \ldots, N. \tag{6.37}$$

Les éléments matriciels sin (ln) de la matrice de transformation (6.36) vérifient la condition d'unitarité

$$\frac{2}{N+1} \sum_n \sin(nl) \cdot \sin(nl') = \delta_{ll'}. \tag{6.38}$$

Cette expression permet d'obtenir la transformation inverse de (6.36):

$$A_l = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_n \xi_n \sin(nl). \tag{6.39}$$

En utilisant (6.36) exprimons les énergies cinétique et potentielle en fonction des nouvelles variables:

$$K = \frac{1}{2} m \sum_l \dot{A}_l^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_l \Omega^2(l) A_l^2, \tag{6.40}$$

où

$$\Omega^2(l) = \frac{4\gamma}{m} \sin^2 \frac{al}{2}. \tag{6.41}$$

Substituons (6.37) dans (6.41):

$$\Omega^2(\mu) = \frac{4\gamma}{m} \sin^2 \frac{\pi\mu}{N+1}, \quad \mu = 1, 2, \ldots, N.$$

Ces fréquences sont doublement dégénérées, puisque $\Omega^2(\mu) = \Omega^2(N+1-\mu)$. Il convient de remarquer que les expressions (6.41) et (6.10) coïncident lorsque $N \gg 1$.

L'impulsion généralisée associée à la coordonnée généralisée A_l est $P_l = \partial K/\partial \dot{A}_l = m\dot{A}_l$. Par conséquent la fonction de Hamilton classique est

$$E = \frac{1}{2} \sum_l \left[\frac{1}{m} P_l^2 + m\Omega^2(l) A_l^2 \right]. \tag{6.42}$$

Pour passer à l'opérateur quantique de Hamilton, il convient d'effectuer la transformation

$$\begin{aligned} A_l \to \hat{A}_l &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\Omega(l)}} (b_l + b_l^+), \\ P_l \to \hat{P}_l &= -i \sqrt{\frac{1}{2} \hbar m \Omega(l)} (b_l - b_l^+), \end{aligned} \tag{6.43}$$

où interviennent les opérateurs b_l^+ de création et b_l d'annihilation de phonons de type l.

Substituant (6.43) dans (6.36) et dans (6.42) on obtient l'opérateur déplacement des atomes

$$\hat{\xi}_n = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_l \sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega(l)}} (b_l + b_l^+) \sin(nl) \qquad (6.44)$$

et l'opérateur énergie

$$H = \sum_l \hbar\Omega(l) [b_l^+ b_l + 1/2]. \qquad (6.45)$$

L'état de fonction d'onde $|\nu_l\rangle$ comprenant ν_l phonons a pour énergie

$$E = E_0 + \nu_l \hbar\Omega(l), \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_l \hbar\Omega(l).$$

Dans cet état le carré du déplacement de l'atome n est

$$\langle \nu_l | \hat{\xi}_n^2 | \nu_l \rangle = \frac{2\hbar}{m(N+1)} \left[\frac{\nu_l}{\Omega(l)} \sin^2(nl) + \frac{1}{2} \sum_{l'} \frac{\sin^2(nl')}{\Omega(l')} \right].$$

Les états excités $|\nu_l\rangle$ se présentent sous la forme d'ondes stationnaires dans le cristal. Pour μ donné ($\mu = 1, 2, \ldots, N$), définissant le vecteur l, ces ondes stationnaires ont $\mu - 1$ nœuds.

Chacun des termes de (6.36) correspondant à une valeur déterminée de l n'est pas fonction propre de l'opérateur translation, mais représente des superpositions de deux états de quasi-impulsions $\hbar l$ et $-\hbar l$.

§ 7. Phonons dans un cristal unidimensionnel à deux atomes par maille élémentaire

Soit une chaîne cristalline linéaire comprenant deux atomes neutres de masses m_1 et m_2 par maille élémentaire (fig. 11). La position

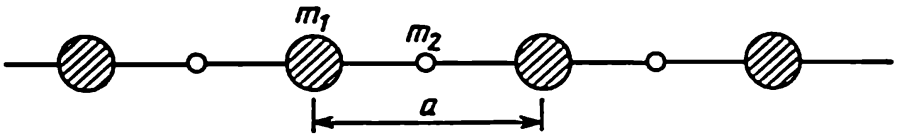


Fig. 11. Réseau unidimensionnel comprenant deux atomes par maille élémentaire.

des mailles élémentaires est donnée par le vecteur du réseau $n = na$. Le déplacement des atomes par rapport à leur position d'équilibre 0 et a/2 dans la maille n sera noté par les lettres $\xi_{n,1}$ et $\xi_{n,2}$. L'énergie cinétique de déplacement des atomes s'écrit simplement

$$K = \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} m_\alpha \dot{\xi}_{n,\alpha}^2, \quad \alpha = 1, 2. \qquad (7.1)$$

Dans l'approximation harmonique, si l'on ne tient compte que des interactions entre atomes voisins, l'énergie potentielle se présente sous la forme quadratique suivante:

$$U=\frac{\gamma}{2}\sum_{\mathbf{n}}[2(\xi_{\mathbf{n},1}-\xi_{\mathbf{n},2})^2+(\xi_{\mathbf{n},1}-\xi_{\mathbf{n}-\mathbf{a},2})^2+(\xi_{\mathbf{n},2}-\xi_{\mathbf{n}+\mathbf{a},1})^2], \tag{7.2}$$

où γ est un coefficient caractérisant la force d'interaction. Nous choisirons comme conditions aux limites

$$\xi_{\mathbf{n},\alpha}=\xi_{\mathbf{n}+N\mathbf{a},\alpha}, \quad \alpha=1,\ 2, \tag{7.3}$$

où N est le nombre de mailles élémentaires du cristal.

La relation

$$\xi_{\mathbf{n},\alpha}=(m_\alpha N)^{-1/2}\sum_{\mathbf{k}} e_\alpha(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}\exp(i\mathbf{kn}) \tag{7.4}$$

permet de transformer les déplacements $\xi_{\mathbf{n},\alpha}$ en coordonnées généralisées collectives $e_\alpha(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}$. $e_\alpha(\mathbf{k})=e_\alpha(-\mathbf{k})$ représente des constantes réelles de la fonction qui seront définies plus bas; $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde réduit, qui parcourt N valeurs (6.5) dans la première zone de Brillouin. Comme les déplacements $\xi_{\mathbf{n},\alpha}$ sont réels, les coordonnées généralisées (dépendant du temps) doivent vérifier la condition

$$A_{\mathbf{k}}=A^*_{-\mathbf{k}}. \tag{7.5}$$

Si l'on porte (7.4) dans (7.1) et (7.2), compte tenu de (6.8) et (7.5), on transforme les énergies potentielle et cinétique

$$K=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\alpha} e_\alpha(\mathbf{k})\,e_\alpha(\mathbf{k})\,\dot{A}_{\mathbf{k}}\dot{A}_{-\mathbf{k}}, \tag{7.6}$$

$$U=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\,e_\alpha(\mathbf{k})\,e_\beta(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}A_{-\mathbf{k}}, \tag{7.7}$$

où

$$\begin{aligned} &D_{11}(\mathbf{k})=4\gamma/m_1, \quad D_{22}(\mathbf{k})=4\gamma/m_2,\\ &D_{12}(\mathbf{k})=D^*_{21}(-\mathbf{k})=D^*_{21}(\mathbf{k})=-\frac{2\gamma}{\sqrt{m_1m_2}}(1+\exp(i\mathbf{ka})) \end{aligned} \tag{7.8}$$

sont les *éléments matriciels de la matrice des forces ou matrice dynamique* $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$.

Les expressions (7.6) et (7.7) permettent de construire la fonction de Lagrange $L=K-U$. Les équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)-\frac{\partial L}{\partial q}=0, \quad q\equiv e_\alpha A^*_{\mathbf{k}},$$

deviennent

$$e_\alpha(\mathbf{k})\,\ddot{A}_{\mathbf{k}} + \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\,e_\beta(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}} = 0.$$

Substituons

$$\ddot{A}_{\mathbf{k}} = -\Omega^2(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}} \tag{7.9}$$

dans ce système différentiel. Nous obtenons un système linéaire homogène par rapport aux fonctions inconnues $e_\alpha(\mathbf{k})$:

$$\Omega^2(\mathbf{k})\,e_\alpha(\mathbf{k}) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\,e_\beta(\mathbf{k}) = 0. \tag{7.10}$$

Ce système (7.10) a une solution non nulle si son déterminant

$$|\,D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - \Omega^2(\mathbf{k})\,\delta_{\alpha\beta}\,| = 0.$$

Remplaçons $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ par son expression explicite (7.8). Nous obtenons deux solutions fonctions de $\mathbf{k}$

$$\Omega_s^2(\mathbf{k}) = 2\gamma\left[\frac{1}{\mu} + (-1)^s\sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{m_1 m_2}\sin^2\frac{\mathbf{ka}}{2}}\right], \tag{7.11}$$

où $s = 1,\ 2$; $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ est la masse réduite des deux atomes.

Les deux fonctions $\Omega_s(\mathbf{k})$ définissent les fréquences des deux branches vibratoires. Lorsque $\mathbf{ka} \ll 1$, ces fonctions deviennent

$$\begin{aligned}
\Omega_1(\mathbf{k}) &= \sqrt{\frac{4\gamma}{m_1+m_2}}\left|\sin\frac{\mathbf{ka}}{2}\right| \approx \frac{\mathbf{ka}}{2}\sqrt{\frac{4\gamma}{m_1+m_2}}, \\
\Omega_2(\mathbf{k}) &= 2\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}}\left[1 - \frac{2\mu}{m_1+m_2}\sin^2\frac{\mathbf{ka}}{2}\right] \approx 2\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}}.
\end{aligned} \tag{7.12}$$

La fonction $\Omega_1(\mathbf{k})$ (7.12) coïncide avec la fonction caractérisant les fréquences d'ondes acoustiques d'un cristal unidimensionnel à un atome de masse $m_1 + m_2$ par maille élémentaire. Cette fonction $\Omega_1(\mathbf{k})$ sera appelée *branche acoustique*. La fonction $\Omega_2(\mathbf{k})$ correspond à une vibration dont la fréquence ne tend pas vers zéro lorsque $\mathbf{k}$ se rapproche du centre de la zone de Brillouin. C'est la *branche optique des vibrations*.

Lorsque $m_1 \ll m_2$, si $\mathbf{k}$ se rapproche de la limite de la zone de Brillouin (π/a), les fonctions (7.12) deviennent

$$\Omega_1\left(\frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m_2}},\quad \Omega_2\left(\frac{\pi}{a}\right) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m_1}}. \tag{7.13}$$

L'aspect général de la dépendance Ω_s en fonction de $\mathbf{ka}$ est représenté sur la figure 12.

Utilisons (7.9) et portons la valeur trouvée pour Ω_s dans l'équation (7.10):

$$\Omega_s^2(\mathbf{k})\, e_{\alpha s}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\, e_{\beta s}(\mathbf{k}) = 0. \qquad (7.14)$$

La résolution de ces équations donne les fonctions $e_{\alpha s}$ qui, pour différentes valeurs de s, sont orthogonales. Ces fonctions ne sont déterminées qu'à une constante multiplicative près. Il convient de les normaliser

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha s}(\mathbf{k})\, e_{\alpha s'}(\mathbf{k}) = \delta_{s,s'}. \qquad (7.15)$$

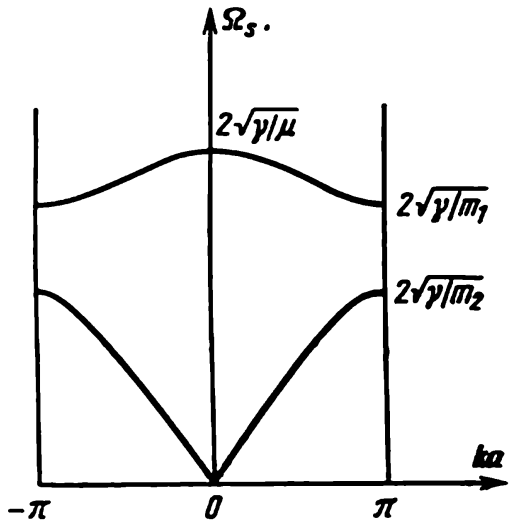


Fig. 12. Dispersion des branches vibratoires acoustique et optique.

Si l'on porte les valeurs (7.8) de la matrice dynamique dans (7.14) on trouve pour $\mathbf{ka} \ll 1$

$$\frac{e_{1s}(\mathbf{k})}{e_{2s}(\mathbf{k})} = \frac{4\gamma}{\sqrt{m_1 m_2}\left[\frac{4\gamma}{m_1} - \Omega_s^2(\mathbf{k})\right]}. \qquad (7.16)$$

Le rapport des amplitudes de déplacement (7.4) est

$$\left(\frac{\xi_{n1}}{\xi_{n2}}\right)_s = \frac{e_{1s}(\mathbf{k})\sqrt{m_1}}{e_{2s}(\mathbf{k})\sqrt{m_2}}.$$

Ainsi pour la branche acoustique $(\xi_{n1}/\xi_{n2})_{ac} \approx 1$, c'est-à-dire les atomes d'une même maille oscillent dans le même sens, tandis que pour la branche optique, ils oscillent en sens inverse avec des amplitudes inversement proportionnelles à leur masse puisque $(\xi_{n1}/\xi_{n2})_0 = -m_2/m_1$. La maille élémentaire des cristaux ioniques contient des ions de charges contraires. C'est pourquoi les vibrations optiques donnent naissance à une variation importante du moment dipolaire électrique de la maille. Elles définissent le comportement optique du cristal dans ce domaine de fréquences et, par là, justifient l'appellation de cette branche de vibrations.

Exprimons les énergies cinétique et potentielle en fonction des deux solutions (7.14)

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\alpha,s,s'} e_{\alpha s}(\mathbf{k})\, e_{\alpha s'}(\mathbf{k})\, \dot{A}_{\mathbf{k}s} \dot{A}_{-\mathbf{k},s'},$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\alpha,\beta,s,s'} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\, e_{\alpha s}(\mathbf{k})\, e_{\beta s'}(\mathbf{k})\, A_{\mathbf{k}s} A_{-\mathbf{k},s'}.$$

Compte tenu de (7.15) et (7.14) ces expressions deviennent

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},s} \dot{A}_{\mathbf{k}s} \dot{A}_{-\mathbf{k},s}, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},s} \Omega_s^2(\mathbf{k})\, A_{\mathbf{k}s} A_{-\mathbf{k},s}. \qquad (7.17)$$

A la coordonnée généralisée $A_{\mathbf{k}s}$ on fait correspondre l'impulsion généralisée

$$P_{\mathbf{k}s} = \frac{\partial K}{\partial \dot{A}_{\mathbf{k}s}} = \dot{A}_{-\mathbf{k},\,s}.$$

Par conséquent la fonction classique de Hamilton est

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\,s} [P_{\mathbf{k}s} P_{-\mathbf{k},\,s} + \Omega_s^2(\mathbf{k})\, A_{\mathbf{k}s} A_{-\mathbf{k},\,s}]. \tag{7.18}$$

Pour passer à l'opérateur quantique de Hamilton, il convient de remplacer les coordonnées et les impulsions généralisées conjuguées par les opérateurs

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}s} &\to \hat{A}_{\mathbf{k}s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_s(\mathbf{k})}}\,(b_{\mathbf{k}s} + b^+_{-\mathbf{k},\,s}), \\ P_{\mathbf{k}s} &\to \hat{P}_{\mathbf{k}s} = i\sqrt{\hbar\Omega_s(\mathbf{k})/2}\,(b^+_{\mathbf{k}s} - b_{-\mathbf{k},\,s}). \end{aligned} \tag{7.19}$$

Les opérateurs coordonnées et impulsions généralisées vérifient la relation de commutation $[\hat{A}_{\mathbf{k}s},\ \hat{P}'_{\mathbf{k}'s'}] = i\hbar\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{ss'}$ si les opérateurs de création $b^+_{\mathbf{k}s}$ et d'annihilation $b_{\mathbf{k}s}$ des phonons satisfont aux relations de commutation

$$[b_{\mathbf{k}s},\ b^+_{\mathbf{k}'s'}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{ss'}, \quad [b_{\mathbf{k}s},\ b_{\mathbf{k}'s'}] = 0. \tag{7.20}$$

Substituant (7.19) dans la fonction de Hamilton (7.18) et dans l'expression (7.4) on trouve l'opérateur de Hamilton

$$H = \sum_{s,\,\mathbf{k}} \hbar\Omega_s(\mathbf{k})\,[b^+_{\mathbf{k}s} b_{\mathbf{k}s} + {}^1/_2] \tag{7.21}$$

et l'opérateur déplacement des noyaux

$$\hat{\xi}^{(s)}_{\mathbf{n}\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_\alpha}} \sum_{\mathbf{k},\,s} \frac{e_{\alpha s}(\mathbf{k})}{\sqrt{\Omega_s(\mathbf{k})}}\,(b_{\mathbf{k}s} + b^+_{-\mathbf{k},\,s}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}). \tag{7.22}$$

§ 8. Phonons dans un cristal tridimensionnel

Considérons d'abord simplement des cristaux monoatomiques. Soient m la masse des atomes et $r_{\mathbf{n}\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) les trois composantes du déplacement des atomes par rapport aux nœuds de la maille donnée par le vecteur du réseau $\mathbf{n}$. L'énergie cinétique est fonction de la vitesse $\dot{r}_{\mathbf{n}\alpha}$ du déplacement :

$$K = \frac{m}{2} \sum_{\mathbf{n},\,\alpha} \dot{r}^2_{\mathbf{n}\alpha}, \quad \alpha = 1,\ 2,\ 3. \tag{8.1}$$

Dans un cristal tridimensionnel le nombre de voisins entourant un atome donné croît proportionnellement au carré de la distance. C'est

pourquoi on ne peut pas limiter le calcul aux interactions entre proches voisins. Il convient donc d'écrire l'énergie potentielle dans l'approximation harmonique sous la forme

$$U=\frac{1}{2}\sum_{n\alpha,\,m\beta}{}' V_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m})\,r_{n\alpha}r_{m\beta}, \tag{8.2}$$

où les composantes du tenseur $V_{\alpha\beta}$ vérifient les relations

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m})=V_{\beta\alpha}(\mathbf{m}-\mathbf{n}), \quad \sum_{\mathbf{n}} V_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m})=0. \tag{8.3}$$

La deuxième relation peut être trouvée comme suit : la résultante de toutes les forces (provenant de l'interaction des autres atomes du cristal) agissant sur un atome donné est nulle si elle est déterminée par la translation du cristal en entier. En effet,

$$F_{m\beta}=-\frac{\partial U}{\partial r_{m\beta}}=-\sum_{\mathbf{n},\,\alpha} V_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m})\,r_{n\alpha}.$$

Lorsque le cristal se déplace, tous les $r_{n\alpha}$ sont égaux

$$r_{n\alpha}=v_\alpha \text{ et } F_{m\beta}=-\sum_{\mathbf{n},\,\alpha} V_{\alpha\beta}(\mathbf{n}-\mathbf{m})\,v_\alpha.$$

Comme les v_α sont quelconques, il est nécessaire d'annuler le coefficient de chaque v_α.

Introduisons les conditions aux limites cycliques, et supposons que le cristal contient N mailles élémentaires. On se propose de modifier (8.1) et (8.2) en utilisant la transformation canonique

$$r_{n\alpha}=\frac{1}{\sqrt{Nm}}\sum_{\mathbf{k}} e_\alpha(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}\exp(i\mathbf{kn}), \quad \alpha=1,\,2,\,3, \tag{8.4}$$

où $A_{\mathbf{k}}=A^*_{-\mathbf{k}}$ sont les coordonnées collectives, $e_\alpha(\mathbf{k})=e_\alpha(-\mathbf{k})$ des constantes réelles définies plus bas. Les égalités

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{n}}\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\,\mathbf{n}]=\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\exp[i(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\,\mathbf{k}]=\delta_{\mathbf{n}'}, \tag{8.5}$$

où la sommation recouvre les N vecteurs du réseau $\mathbf{n}$ et les N vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin, garantissent l'unitarité de la transformation (8.4). Après transformation on obtient

$$K=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha} e_\alpha(\mathbf{k})\,e_\alpha(-\mathbf{k})\,\dot{A}_{\mathbf{k}}\dot{A}_{-\mathbf{k}}, \tag{8.6}$$

$$U=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\,\alpha,\,\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\,e_\alpha(\mathbf{k})\,e_\beta(\mathbf{k})\,A_{\mathbf{k}}A_{-\mathbf{k}}, \tag{8.7}$$

où

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = D^*_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = D^*_{\alpha\beta}(-\mathbf{k}) = \frac{1}{m}\sum_{\mathbf{n}} V_{\alpha\beta}(\mathbf{n}) \exp(i\mathbf{kn}) \quad (8.8)$$

sont les éléments de la matrice dynamique.

Introduisons la fonction de Lagrange $L = K - U$. Les équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \text{ avec } q \equiv e_\alpha(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}}$$

deviennent

$$e_\alpha(\mathbf{k}) \ddot{A}_{\mathbf{k}} + \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) e_\beta(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}} = 0.$$

En substituant

$$\ddot{A}_{\mathbf{k}} = -\Omega^2(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}} \quad (8.9)$$

ces équations différentielles donnent un système de trois équations algébriques pour $e_\alpha(\mathbf{k})$:

$$\Omega^2(\mathbf{k}) e_\alpha(\mathbf{k}) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) e_\beta(\mathbf{k}) = 0. \quad (8.10)$$

La solution de ces équations devant être non triviale on aboutit à l'équation de dispersion

$$\| \Omega^2(\mathbf{k}) \delta_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \| = 0 \quad (8.11)$$

qui détermine les fréquences $\Omega^2(\mathbf{k})$ pour chaque valeur de $\mathbf{k}$.

L'équation (8.11) a trois racines $\Omega_s^2(\mathbf{k})$ ($s = 1, 2, 3$). Ces racines déterminent trois vecteurs $\mathbf{e}^{(s)}(\mathbf{k})$ de composantes $e_\alpha^{(s)}(k)$. Ces vecteurs sont orthogonaux, et comme ils ne sont définis par l'équation (8.10) qu'à une constante près, on pourra poser

$$\sum_\alpha e_\alpha^{(s)}(\mathbf{k}) e_\alpha^{(s')}(\mathbf{k}) = \delta_{s s'}. \quad (8.12)$$

Lorsque $\mathbf{k} \to 0$, les éléments de matrice $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, conformément à (8.3) et (8.8), tendent vers zéro. C'est pourquoi les valeurs limites des trois fréquences $\Omega_s(\mathbf{k})$ tendent elles aussi vers zéro lorsque $\mathbf{k} \to 0$. Ces solutions correspondent aux trois branches de *vibrations acoustiques*.

Dans les cristaux cubiques l'un des vecteurs $\mathbf{e}^{(s)}(\mathbf{k})$ est parallèle à la direction du vecteur $\mathbf{k}$. La vibration correspondante est dite longitudinale. Les deux autres vecteurs $\mathbf{e}^{(s)}(\mathbf{k})$, perpendiculaires entre eux et au vecteur $\mathbf{k}$, définissent les branches de vibrations transversales. Dans un cristal isotrope les fréquences $\Omega_s(\mathbf{k})$ sont indépendantes de la direction de $\mathbf{k}$. Les branches transversales ont donc la même fréquence $\Omega_t(\mathbf{k})$ pour chaque valeur de $\mathbf{k}$. La fréquence de

l'onde longitudinale $\Omega_l(\mathbf{k})$ est habituellement plus élevée. Dans les cristaux anisotropes les trois solutions $e^{(s)}(\mathbf{k})$ sont orthogonales, cependant pour certaines directions déterminées dans le cristal l'une d'entre elles coïncide avec $\mathbf{k}$.

Conformément à trois solutions du système d'équations (8.10) les composantes du déplacement des atomes dans le cristal (8.4) seront déterminées pour chaque $\mathbf{k}$ par trois variables collectives $A_{\mathbf{k}s}$ à l'aide de l'expression

$$r_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\, s} e_\alpha^{(s)}(\mathbf{k})\, A_{\mathbf{k}s} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}), \quad s = 1,\ 2,\ 3. \tag{8.13}$$

Les relations (8.10) et (8.12) permettent d'exprimer les énergies cinétique et potentielle sous la forme

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\, s} \dot{A}_{\mathbf{k}s} \dot{A}_{-\mathbf{k},\, s}, \quad \dot{A}_{\mathbf{k}s} = -i\Omega_s(\mathbf{k})\, A_{\mathbf{k}s}, \tag{8.14}$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\, s} \Omega_s^2(\mathbf{k})\, A_{\mathbf{k}s} A_{-\mathbf{k},\, s}. \tag{8.15}$$

Les impulsions généralisées, conjuguées des coordonnées généralisées $A_{\mathbf{k}s}$, sont définies par l'égalité

$$P_{\mathbf{k}s} = \frac{\partial(K-U)}{\partial \dot{A}_{\mathbf{k}s}} = \dot{A}_{-\mathbf{k},\, s}.$$

Si l'on remplace dans (8.14) les vitesses par leur expression en fonction des impulsions, on retrouve la fonction classique de Hamilton

$$E = K + U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\, s} [P_{\mathbf{k}s} P_{-\mathbf{k},\, s} + \Omega_s^2(\mathbf{k})\, A_{\mathbf{k},\, s} A_{-\mathbf{k},\, s}]. \tag{8.16}$$

Pour passer à l'opérateur quantique de Hamilton, il convient de remplacer les coordonnées et les impulsions généralisées par les opérateurs :

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}s} &\to \hat{A}_{\mathbf{k}s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_s(\mathbf{k})}}\, (b_{\mathbf{k}s} + b^+_{-\mathbf{k},\, s}), \\ P_{\mathbf{k}s} &\to \hat{P}_{\mathbf{k}s} = i \sqrt{\frac{1}{2}\hbar\Omega_s(\mathbf{k})}\, (b^+_{\mathbf{k}s} - b_{-\mathbf{k},\, s}), \end{aligned} \tag{8.17}$$

où les opérateurs $b^+_{\mathbf{k}s}$ et $b_{\mathbf{k}s}$ représentent les opérateurs de création et d'annihilation des phonons dans l'état $|\, \nu_{\mathbf{k}s}\rangle$ et caractérisent le nombre de phonons de chaque branche vibratoire. Ces opérateurs vérifient les relations de commutation des opérateurs de Bose.

Si l'on introduit cette transformation (8.17) dans (8.13) et (8.16) on obtient l'opérateur de Hamilton et les vecteurs déplacement des

atomes

$$H = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar\Omega_s(\mathbf{k}) [b^+_{\mathbf{k}s} b_{\mathbf{k}s} + 1/2],$$
$$\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{n}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{\mathbf{e}^{(s)}(\mathbf{k})}{\sqrt{\Omega_s(\mathbf{k})}} [b_{\mathbf{k}s} + b^+_{-\mathbf{k}, s}] \exp(i\mathbf{kn}). \quad (8.18)$$

De la même manière, on peut déterminer la forme opératorielle d'autres grandeurs physiques, si l'on en connaît l'expression en fonction des coordonnées $A_{\mathbf{k}s}$ et des impulsions $P_{\mathbf{k}s}$ généralisées.

Les résultats obtenus peuvent être généralisés aux cristaux contenant σ atomes par maille élémentaire. Le spectre phononique de ces cristaux est composé de 3σ branches de fréquences

$$\Omega_s(\mathbf{k}), \quad s = 1, 2, \ldots, 3\sigma.$$

Trois branches ont une fréquence qui tend vers zéro lorsque le vecteur d'onde tend vers zéro. Ce sont les *branches acoustiques*. Les autres branches (il y en a $3(\sigma - 1)$) sont les *branches optiques*. L'opérateur de Hamilton des phonons est

$$H = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar\Omega_s(\mathbf{k}) (b^+_{\mathbf{k}s} b_{\mathbf{k}s} + 1/2) \quad (8.19)$$

et l'opérateur déplacement des atomes dans la maille élémentaire

$$r_{\mathbf{n}\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2N}} \sum_{\mathbf{k}, s} \frac{e^{(s)}_{\alpha}(\mathbf{k})}{\sqrt{m_{\alpha}\Omega_s(\mathbf{k})}} (b_{\mathbf{k}s} + b^+_{-\mathbf{k}, s}) \exp(i\mathbf{kn}), \quad (8.20)$$

où

$$\sum_{l=1}^{3} \sum_{\alpha=1}^{\sigma} e^{(s)}_{\alpha l}(\mathbf{k}) e^{(s')}_{\alpha l}(\mathbf{k}') = \delta_{ss'}\delta_{\mathbf{kk}'}.$$

Les vibrations des atomes du cristal se manifestent dans de nombreux phénomènes. En particulier, en absorption et émission de lumière infrarouge, dans la diffusion inélastique de la lumière visible et infrarouge (effet Raman); dans la diffusion inélastique des neutrons; lorsque l'on étudie l'absorption par résonance de quanta-gamma par les noyaux atomiques (effet Mössbauer) et d'autres phénomènes. Aux différents phénomènes participent des branches de vibration différentes. Ainsi l'absorption et l'émission de la lumière est liée à la création ou l'annihilation d'un phonon d'une vibration transversale, qui modifie le moment dipolaire électrique du cristal; l'effet Raman correspond aux phonons d'une vibration transversale, qui modifie la polarisabilité du cristal; la diffusion des neutrons est liée aux phonons longitudinaux modifiant localement la densité du cristal.

§ 9. Interactions entre phonons

Dans les paragraphes précédents nous avons étudié des excitations élémentaires du cristal — les phonons provenant de la vibration des atomes; l'énergie potentielle correspondante (8.2) ne contenait que des termes quadratiques par rapport au déplacement des atomes. Dans cette approximation appelée *harmonique* l'hamiltonien du cristal est

$$H = \sum_{\mathbf{k},\, s} \hbar\Omega_s(\mathbf{k}) \left(b^+_{\mathbf{k}s} b_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right), \tag{9.1}$$

où le produit $b^+_{\mathbf{k}s} b_{\mathbf{k}s}$ est l'opérateur nombre de phonons de la branche s, de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, dans l'état $|\, \nu_{\mathbf{k}s}\rangle$.

Cet opérateur $b^+_{\mathbf{k}s} b_{\mathbf{k}s}$ commute avec l'opérateur de Hamilton (9.1), c'est pourquoi les nombres de phonons dans chaque état représentent des intégrales du mouvement. Par conséquent, dans l'approximation harmonique les phonons sont indépendants et n'entrent pas en interaction.

Cette représentation simple disparaît si l'on tient compte dans le développement de l'énergie potentielle en fonction des déplacements atomiques des termes cubiques et d'ordre supérieur, c'est-à-dire si l'on ajoute à (8.2) les termes

$$W = \frac{1}{3!} \sum V_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{m}-\mathbf{n},\, \mathbf{l}-\mathbf{n})\, r_{\mathbf{n}\alpha} r_{\mathbf{m}\beta} r_{\mathbf{l}\gamma} + \ldots \tag{9.2}$$

Les termes (9.2) sont appelés *corrections anharmoniques.*

Si, conformément à (8.18), on remplace dans (9.2) les opérateurs déplacement $r_{\mathbf{n}\alpha}$ par les opérateurs

$$\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{n}\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\mathbf{k},\, s} \frac{e^{(s)}_\alpha(\mathbf{k})}{\sqrt{\Omega_s(\mathbf{k})}} \hat{\varphi}_{\mathbf{k}s} \exp(i\mathbf{kn}), \tag{9.3}$$

où

$$\hat{\varphi}_{\mathbf{k}s} = b_{\mathbf{k}s} + b^+_{-\mathbf{k},s}, \tag{9.4}$$

on obtient l'*opérateur de perturbation anharmonique*

$$W = \sum V_{ss't}(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}')\, \hat{\varphi}_{-\mathbf{q},t} \hat{\varphi}_{\mathbf{k}s} \hat{\varphi}_{\mathbf{k}s'}, \tag{9.5}$$

où

$$V_{ss't}(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') =$$

$$= \frac{1}{12} \sqrt{\frac{\hbar^3}{2m^3N^3}} \sum V_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{n}, \mathbf{l})\, e^{(t)}_\alpha(-\mathbf{q})\, e^{(s)}_\beta(\mathbf{k})\, e^{(s')}_\gamma(\mathbf{k}') \exp[i(\mathbf{kn} + \mathbf{k}'\mathbf{l})], \tag{9.6}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{g} + \mathbf{k} + \mathbf{k}'. \tag{9.7}$$

Le vecteur g est nul ou égal à un vecteur du réseau réciproque choisi de telle sorte que le vecteur d'onde q reste dans la première zone de Brillouin. Les termes de (9.5) correspondant à des valeurs de q pour $\mathbf{g} \neq 0$ dans (9.7) sont responsables de processus appelés « *processus de rejet* » (ou *processus Umklapp*).

Il y a seulement quatre types d'éléments matriciels pour l'opérateur (9.5) (calculés par rapport aux fonctions du nombre de remplissage). Ce sont

$$V_{ss't}(\mathbf{qkk'})\sqrt{\nu_{qt}\nu_{ks}\nu_{k's'}}\,\langle \nu_{-q,t}-1,\ \nu_{ks}-1,\ \nu_{k's'}- \\ -1\,|\,b_{-q,t}b_{ks}b_{k's'}\,|\,\nu_{-q,t}\nu_{ks}\nu_{k's'}\rangle, \quad (9.8)$$

$$V_{ss't}(\mathbf{q},\ \mathbf{k},\ \mathbf{k'})\sqrt{(\nu_{qt}+1)\,\nu_{ks}\nu_{k's'}}\ \times \\ \times\langle \nu_{-q,t}+1,\ \nu_{ks}-1,\ \nu_{k's'}-1\,|\,b^{+}_{-qt}b_{ks}b_{k's'}\,|\,\nu_{qt}\nu_{ks}\nu_{k's'}\rangle \quad (9.9)$$

et leurs conjugués hermitiques.

Les éléments matriciels (9.8) correspondent à l'annihilation de trois phonons. Les éléments matriciels hermitiques conjugués de

a) *b)*

Fig. 13. Fusion de deux phonons (*a*) et désintégration d'un phonon en deux (*b*).

(9.8) correspondent, eux, à la création de trois phonons. Tous ces processus sont interdits selon la loi de conservation de l'énergie.

Les éléments matriciels (9.9) correspondent à la fusion de deux phonons en un seul. Ces processus peuvent être représentés graphiquement (fig. 13, *a*). Les éléments matriciels hermitiques conjugués de (9.9) k correspondent à la désintégration d'un phonon en deux autres. Ce processus est représenté sur la figure 13, *b*. La fusion et la désintégration correspondant aux éléments matriciels (9.9) ne sont possibles qu'en accord avec la loi de conservation de l'énergie

$$\Omega_t(\mathbf{q}) = \Omega_s(\mathbf{k}) + \Omega_{s''}(\mathbf{k'}). \quad (9.10)$$

Si, lorsque cette condition est satisfaite, $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{k'}$, la loi de conservation des quasi-impulsions est vérifiée. Pour un processus de rejet

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{k'} + \mathbf{g},$$

où g est un vecteur du réseau réciproque, la quasi-impulsion ne se conserve pas.

On pourrait montrer de même que les termes de la quatrième puissance dans (9.2) par rapport au déplacement conduiraient à des processus d'échange de quatre phonons: deux phonons diffusant l'un sur l'autre, un phonon se désintégrant en trois, ou trois phonons se combinant en un seul.

La figure 14 illustre la fusion de deux phonons $\mathbf{k}_1 s$ et $\mathbf{k}_2 s$ en un phonon $\mathbf{q}s'$, lorsque la loi de conservation de la quasi-impulsion n'est

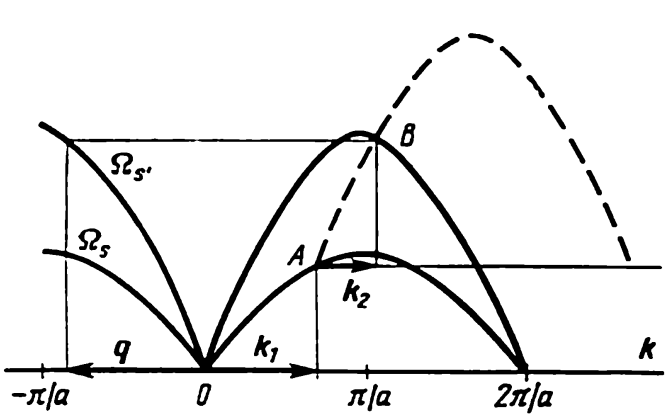


Fig. 14. Illustration du phénomène de rejet consécutif à la fusion de deux phonons.

pas vérifiée (processus de rejet). Les fréquences $\Omega_s(\mathbf{k})$ et $\Omega_{s'}(\mathbf{k})$ sont représentées en trait plein. La courbe $\Omega_s(\mathbf{k})$ en pointillé est déplacée au point A correspondant à la valeur $\mathbf{k}_1$ du vecteur d'onde. Le point B correspond à l'intersection de la courbe pointillée avec la courbe $\Omega_{s'}$. Il détermine la valeur $\mathbf{k}_2$ et les fréquences $\Omega_s(\mathbf{k}_2)$, $\Omega_{s'}(\mathbf{q})$ qui vérifient la loi de conservation de l'énergie

$$\Omega_{s'}(\mathbf{q}) = \Omega_s(\mathbf{k}_1) + \Omega_s(\mathbf{k}_2)$$

pour $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \frac{2\pi}{a^2}\mathbf{a}$, où $\frac{2\pi}{a^2}\mathbf{a}$ est un vecteur du réseau réciproque.

On s'aperçoit que lorsque $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 < \frac{2\pi}{a^2}\mathbf{a}$, le processus de rejet est impossible et la fusion de deux phonons en un seul vérifie la loi de conservation des quasi-impulsions.

Les opérateurs de perturbation anharmonique conditionnent les phénomènes de dilatation thermique des cristaux et l'établissement de l'état d'équilibre thermodynamique des phonons. Ils sont responsables de la conductivité thermique finie des solides. R. Peierls [6] découvrit que la conductivité thermique finie des cristaux isolants était due aux processus de rejet.

Le chauffage d'une région du cristal provoque l'excitation d'un certain nombre de phonons. Ceux-ci se propagent dans le cristal à la vitesse du son et transportent l'énergie thermique. Le flux de

chaleur J est dirigé vers la région des basses températures T. Il est égal à

$$J = -\varkappa \operatorname{grad} T. \tag{9.11}$$

Le coefficient $\varkappa$ est la conductivité thermique et la grandeur inverse $1/\varkappa$ est la résistivité thermique.

S'il n'y a pas d'interaction entre les phonons, ou bien lorsque chaque interaction entre phonons vérifie la loi de conservation de l'impulsion (pas de processus de rejet), l'impulsion de tous les phonons se conserve. Dans ce cas les phonons transportent de l'énergie (pour un cristal de dimensions infinies) même en l'absence de gradient de température. Il n'y a donc pas de résistivité thermique. Par conséquent la résistivité thermique est due à la non-conservation de l'impulsion, c'est-à-dire aux processus de rejet. Or ces processus ne sont possibles que lorsque l'énergie $\hbar\Omega$ des phonons devient supérieure à une énergie critique E_0. A basse température le nombre moyen de phonons d'énergie supérieure à E_0 est proportionnel à $\exp(-E_0/kT)$. Par conséquent à basse température la résistivité thermique est proportionnelle à $\exp(-E_0/kT)$ et la conductivité thermique à $\sim \exp(E_0/kT)$.

Cette dépendance en température fut découverte par Berman et coll. [7] pour des cristaux de diamant ($E_0 \sim \Theta/2{,}6$), d'hélium solide ($E_0 \sim \Theta/2{,}3$) *).

§ 10. Capacité calorifique phononique d'un solide

Dans chaque état quantique $\mathbf{k}s$ du cristal on peut exciter un nombre quelconque de phonons $\nu_{\mathbf{k}s}$. Par conséquent les phonons constituent un « gaz » de quasi-particules vérifiant la statistique de Bose. En raison des interactions phononiques, dues à l'anharmonicité, le nombre de phonons du cristal ne se conserve pas. Pour un cristal dont la température est déterminée, les phonons se répartissent suivant les différents états jusqu'à obtention de l'état d'équilibre.

Pour calculer l'énergie moyenne des phonons à l'état d'équilibre thermodynamique il convient de rappeler quelques notions de physique statistique. L'état d'un système à l'équilibre thermodynamique est décrit non pas par une fonction d'onde, mais par un opérateur statistique, la matrice densité [5]. La matrice densité d'un système à température et pression constantes est

$$\rho = \exp \frac{\Phi - H - \mu\hat{N}}{\Theta}, \tag{10.1}$$

où Θ est la température exprimée en unités énergétiques (température absolue multipliée par la constante de Boltzmann); $\hat{N}$ l'opéra-

*) Θ est la température de Debye du cristal en unités énergétiques (voir § 10).

teur du nombre de particules; H l'opérateur de Hamilton du système; μ le potentiel chimique relatif à une particule; Φ le potentiel thermodynamique exprimé en fonction des variables μ et Θ.

La matrice densité (10.1) décrit des systèmes qui peuvent échanger de l'énergie et des particules avec le milieu environnant, c'est-à-dire des systèmes dont la température et la pression P sont maintenues constantes (*ensemble grand canonique*). Le potentiel thermodynamique Φ est déterminé par la condition de normalisation de la matrice densité

$$1 = \mathrm{Tr}\,\rho \equiv \sum_s \langle s | \rho | s \rangle. \tag{10.2}$$

Il est égal à

$$\Phi = -\Theta \ln \mathrm{Tr} \left\{ \exp \frac{\mu \hat{N} - H}{\Theta} \right\}. \tag{10.3}$$

La sommation (10.2) est effectuée sur un ensemble complet d'états $|s\rangle$. Le résultat dépend de l'énergie et du nombre de particules du système. Le potentiel chimique est défini par

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\Theta, P}, \tag{10.4}$$

où N est le nombre total de particules du système.

La matrice densité (10.1) permet de calculer la valeur moyenne de n'importe quelle grandeur physique A dont on connaît l'opérateur $\hat{A}$, puisque

$$\bar{A} = \mathrm{Tr}\,\{\rho \hat{A}\}. \tag{10.5}$$

En particulier le nombre moyen de particules du système est

$$\bar{N} = \mathrm{Tr}\,\{\rho \hat{N}\}. \tag{10.6}$$

Si le nombre de particules du système se conserve, la condition (10.6) détermine implicitement le potentiel chimique en fonction des variables N et Θ. Si le nombre de particules du système ne se conserve pas, le système évolue vers un état d'équilibre déterminé par le minimum du potentiel thermodynamique par rapport à la variation du nombre de particules

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{\Theta, P} = 0. \tag{10.7}$$

Ainsi, à l'état d'équilibre, le potentiel chimique d'un système dont le nombre de particules varie (par exemple un système de phonons) est nul. L'énergie libre F coïncide avec le potentiel thermodynamique Φ, puisque dans le cas général

$$F = \Phi + \mu N. \tag{10.8}$$

Par conséquent, lorsque $\mu = 0$, (10.3) et (10.8) donnent

$$F = -\Theta \ln \mathrm{Tr} \left\{ \exp \left(-\frac{H}{\Theta} \right) \right\}. \tag{10.9}$$

Si l'on connaît l'énergie libre (10.9), on peut calculer la valeur moyenne de l'énergie

$$E = F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta} = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{F}{\Theta} \right). \tag{10.10}$$

Supposons que l'état des particules du système soit caractérisé par le nombre quantique s, l'opérateur énergie H et le nombre de particules $\hat{N}$ étant

$$H = \sum_s H_s, \quad \hat{N} = \sum_s \hat{N}_s$$

Dans ce cas le potentiel thermodynamique (10.3) peut être écrit sous la forme

$$\Phi = \sum_s \Phi_s, \quad \Phi_s = -\Theta \ln \mathrm{Tr} \left\{ \exp \frac{\mu N_s - H_s}{\Theta} \right\}. \tag{10.11}$$

Dans la représentation des nombres de remplissage des états s pour les bosons, les fonctions d'onde $| \nu_s \rangle$ sont fonctions propres des opérateurs H_s et $\hat{N}_s$, c'est-à-dire

$$H_s | \nu_s \rangle = E_s | \nu_s \rangle, \quad \hat{N}_s | \nu_s \rangle = \nu_s | \nu_s \rangle.$$

C'est pourquoi

$$\mathrm{Tr} \left\{ \exp \frac{\mu \hat{N}_s - H_s}{\Theta} \right\} = \sum_{\nu_s = 0}^{\infty} \exp \frac{\nu_s (\mu - E_s)}{\Theta} = \left(1 - \exp \frac{\mu - E_s}{\Theta} \right)^{-1}.$$

Portons cette expression dans (10.11). Nous trouvons le potentiel thermodynamique de l'état s:

$$\Phi_s = \Theta \ln \left(1 - \exp \frac{\mu - E_s}{\Theta} \right). \tag{10.12}$$

Le nombre moyen de particules dans cet état est

$$\bar{\nu}_s = -\frac{\partial \Phi_s}{\partial \mu} = \left(\exp \frac{E_s - \mu}{\Theta} - 1 \right)^{-1}. \tag{10.13}$$

Appliquons les relations trouvées aux phonons du cristal. Leurs états sont caractérisés par le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et l'indication de la branche vibrationnelle α. Si l'on évalue l'énergie par rapport à l'état fondamental E_0, les opérateurs énergie et nombre de phonons sont

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \Omega_\alpha (\mathbf{k}) b^+_{\mathbf{k}\alpha} b_{\mathbf{k}\alpha} + w, \quad \hat{N} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} b^+_{\mathbf{k}\alpha} b_{\mathbf{k}\alpha}, \tag{10.14}$$

où w est l'opérateur de correction anharmonique. Cet opérateur introduit une petite correction dans l'énergie des phonons; c'est pourtant lui qui réalise l'état d'équilibre thermodynamique et qui est responsable de la non-conservation du nombre de phonons. Nous en tiendrons compte seulement en posant $\mu = 0$, ce qui permet d'appliquer aux phonons les formules de physique statistique relatives à l'état d'équilibre.

A partir des expressions (10.9) et (10.13) où l'on posera $\mu = 0$ on obtient pour le nombre moyen de phonons dans l'état $|\, \nu_{\mathbf{k}\alpha} \rangle$:

$$\bar{\nu}_{\mathbf{k}\alpha} = \left(\exp \frac{\hbar\Omega_\alpha(\mathbf{k})}{\Theta} - 1\right)^{-1} \tag{10.15}$$

et pour l'énergie libre du cristal

$$F = \Phi = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \Phi_{\mathbf{k}\alpha} = \Theta \sum_{\mathbf{k},\alpha} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}{\Theta}\right)\right]. \tag{10.16}$$

Il est particulièrement facile de calculer l'énergie libre des cristaux isotropes dans la limite des hautes ou des basses températures.

A. Basses températures. Supposons que la température soit suffisamment basse pour que seuls soient excités les phonons des branches acoustiques dont l'énergie est proportionnelle au vecteur d'onde

$$\hbar\Omega_\alpha(\mathbf{k}) = \hbar V_\alpha k, \quad ak_{\max} \approx 0{,}1, \tag{10.17}$$

où V_α est la vitesse du son dans la branche correspondante. L'ordre de grandeur de $V_\alpha \sim 10^5$ cm/s. Si $a \approx 10^{-8}$ cm, $\hbar\Omega_{\max} = \hbar V_\alpha k_{\max} \approx$ $\approx 10^{-15}$ erg. Les conditions posées plus haut se réalisent donc si la température du cristal est inférieure à 10 K.

Lorsque le cristal contient un grand nombre N de mailles élémentaires, la sommation sur tous les vecteurs d'onde peut être convertie en intégrale. Conformément à (4.11) et (10.17) on obtient

$$\sum_{\mathbf{k},\alpha} \ldots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \sum_\alpha \int_0^{k_{\max}} \ldots d^3k = \frac{Nv}{2\pi^2} \sum_\alpha \int_0^{\Omega_{\max}} \ldots \frac{\Omega^2\, d\Omega}{V_\alpha^3}.$$

Par suite (10.16) prend la forme

$$F = \frac{3vN\Theta}{2\pi^2 \bar{V}^3} \int_0^\infty \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{\Theta}\right)\right] \Omega^2\, d\Omega, \tag{10.18}$$

où $3V^{-3} \equiv \sum_\alpha V_\alpha^{-3}$; la limite supérieure de l'intégrale peut être étendue à l'infini, car les grandes fréquences ne contribuent presque pas à l'intégrale. Si on introduit la nouvelle variable $x = \hbar\Omega/\Theta$, inté-

grant par parties, on trouve

$$F = -\frac{vN\pi^2\Theta^4}{30(\hbar\bar{V})^3}.$$

L'énergie totale des phonons à la température Θ est

$$E = -\Theta^2\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\frac{F}{\Theta}\right) = \frac{v\pi^2N\Theta^4}{10(\hbar\bar{V})^3}$$

et la capacité calorifique de l'unité de volume du cristal

$$C_v = \frac{1}{vN}\frac{\partial E}{\partial T} = a\Theta^3, \tag{10.19}$$

où $a \equiv \frac{2\pi^2\varkappa}{5(\hbar\bar{V})^3}$, $\varkappa$ est la constante de Boltzmann.

B. Hautes températures. Si, pour tous les phonons, l'inégalité $\hbar\Omega_\alpha(\mathbf{k}) \ll \Theta$ est satisfaite, l'équation (10.16) peut être remplacée par l'expression approchée

$$F = \Theta\sum_{\mathbf{k},\alpha}\ln(\hbar\Omega_\alpha(\mathbf{k})/\Theta).$$

L'énergie totale est alors égale à

$$E = 3(N\sigma - 1)\Theta \approx 3N\sigma\Theta,$$

où σ est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire du cristal. La capacité calorifique de l'unité de volume est

$$C_v = \frac{3\sigma\varkappa}{v}.$$

C. Températures moyennes. Aux températures moyennes, si l'on veut calculer l'énergie libre des phonons à partir de la formule (10.16), il faut connaître avec précision la dépendance $\Omega_\alpha(\mathbf{k})$ en fonction de α et de $\mathbf{k}$. Le calcul approché de (10.16) est fondé sur les simplifications suivantes : a) lors du calcul de la contribution dans F de tous les phonons optiques on suppose que leur fréquence ne dépend pas de $\mathbf{k}$ (*modèle d'Einstein*), c'est-à-dire $\Omega_\alpha(\mathbf{k}) = \Omega_{\alpha 0}$, alors

$$F_{\text{opt}} = \Theta N\sum_\alpha\ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_{\alpha 0}}{\Theta}\right)\right],$$

où la sommation est effectuée sur toutes les $3\sigma - 3$ branches optiques de vibration du cristal (N mailles élémentaires contenant chacune σ atomes) ; b) lors du calcul de la contribution dans l'énergie libre des phonons acoustiques, on utilise le *modèle de Debye*. Dans cette approximation les énergies des trois branches acoustiques sont

égales à

$$\hbar\Omega_\alpha(\mathbf{k}) = \begin{cases} \overline{V}k & \text{si } k \leqslant \Omega_{\max}/\overline{V}, \\ 0 & \text{si } k > \Omega_{\max}/\overline{V}, \end{cases}$$

où $\overline{V} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{V_t} + \frac{1}{V_l}\right)^{-1}$ est la vitesse moyenne des phonons acoustiques et $\Omega_{\max}$ est définie à partir de la condition que leur nombre total calculé à l'aide de l'intégrale

$$\frac{3vN}{2\pi^2\overline{V}^3}\int_0^{\Omega_{\max}} \Omega^2\, d\Omega = \frac{vN\Omega_{\max}^3}{2\pi^2\overline{V}^3}$$

soit égal à $3N$. On en tire

$$\Omega_{\max} = \overline{V}\left(\frac{6\pi^2}{v}\right)^{1/3}. \tag{10.20}$$

On calcule l'énergie libre des phonons acoustiques en utilisant l'expression (10.18) dans laquelle $\overline{V}$ est exprimé en fonction de $\Omega_{\max}$ à l'aide de l'équation (10.20), et la limite supérieure d'intégration ramenée à $\Omega_{\max}$:

$$F_{ac} = \frac{9vN\Theta}{\Omega_{\max}^3}\int_0^{\Omega_{\max}} \Omega^2 \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{\Theta}\right)\right] d\Omega.$$

Introduisons la variable $x = \hbar\Omega/\Theta$ et la température de Debye $\Theta_D = \hbar\Omega_{\max}$; intégrant par parties on obtient l'expression finale

$$F_{ac} = vN\Theta\,[3\ln(1 - e^{-\xi}) - D(\xi)], \quad \xi \equiv \Theta_D/\Theta,$$

où

$$D(\xi) \equiv \frac{3}{\xi^3}\int_0^{\xi} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}$$

est la fonction de Debye, dont les valeurs limites sont:

$$D(\xi) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8}\xi + \frac{1}{20}\xi^2, & \xi \ll 1, \\ \frac{\pi^4}{5\xi^3} + O(e^{-\xi}), & \xi \gg 1. \end{cases}$$

L'énergie totale des phonons acoustiques du cristal est

$$E = 3vN\Theta D(\xi)$$

et la capacité calorifique de l'unité de volume du cristal

$$C_v = 3\varkappa\left(D(\xi) + \Theta\frac{\partial D(\xi)}{\partial\Theta}\right), \quad \xi = \Theta_D/\Theta.$$

Pour des températures élevées et pour des températures basses on obtient

$$C_v = \begin{cases} 3\varkappa\left(1 - \frac{1}{20}\xi^2 + \ldots\right), & \xi \ll 1, \\ \frac{12\pi^4}{5\xi^3} + O(e^{-\xi}), & \xi \gg 1. \end{cases}$$

Le modèle de Debye est simple, parce que tout le spectre de phonons acoustiques peut être exprimé en fonction d'un seul paramètre: la température de Debye $\Theta_D = \varkappa T_D$. Dans le Tableau 3 figurent quelques valeurs de la température de Debye T_D.

Tableau 3

Températures de Debye pour quelques cristaux

Cristal	Pb	KBr	NaCl	C, diamant
T_D, K	90	180	280	2000

CHAPITRE III

PHONONS DANS LES CRISTAUX IONIQUES

§ 11. Théorie macroscopique des branches optiques de vibration

La plupart des diélectriques sont des cristaux ioniques. Dans ces cristaux l'énergie coulombienne joue un rôle primordial dans l'interaction des ions aux grandes distances. Aux très faibles distances, la répulsion liée à l'interaction d'échange des nuages électroniques des ions augmente exponentiellement. La somme des charges électriques de chaque maille élémentaire est nulle. Le déplacement d'un ion de sa position d'équilibre fait apparaître les forces électriques et élastiques de rappel le ramenant à sa position initiale (minimum de l'énergie potentielle).

Lors d'une vibration acoustique de grande longueur d'onde, les ions d'une même maille élémentaire se déplacent de manière identique, et la neutralité électrique n'est pas détruite. Dans ces vibrations, seules les forces élastiques interviennent. C'est pourquoi les vibrations acoustiques dans les cristaux ioniques ne diffèrent pas sensiblement des vibrations acoustiques des atomes dans les cristaux covalents. Mais les vibrations optiques, qui sont liées au déplacement relatif des charges ioniques, présentent toute une série de particularités.

Considérons pour simplifier des cristaux de la syngonie cubique, dont la maille élémentaire contient deux ions (NaCl, CsCl, ZnS, etc.). Etudions seulement les excitations élémentaires de grande longueur d'onde ($ka \ll 1$). Pour des excitations de ce type les cristaux cubiques sont isotropes. On peut donc les considérer comme un milieu continu et utiliser une description macroscopique du système. Cette théorie macroscopique des vibrations optiques de grande longueur d'onde dans les cristaux ioniques fut découverte par Kun Huang [8].

Les vibrations optiques de grande longueur d'onde dans des cristaux à deux ions par maille élémentaire correspondent aux déplacements $\mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_-$ du sous-réseau des ions positifs par rapport à celui des ions négatifs. Un tel mouvement relatif est caractérisé par la masse réduite $m = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-}$. Si v est le volume de la maille élémentaire, $\rho = m/v$ représente la densité de masse réduite. Introduisons ensuite

le vecteur déplacement

$$\xi = (\mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_-)\sqrt{\rho}. \tag{11.1}$$

La densité d'énergie cinétique du mouvement relatif des ions est

$$K = \frac{1}{2}\dot{\xi}^2, \tag{11.2}$$

et la densité d'énergie potentielle des forces élastiques est

$$U_{\text{él}} = \frac{1}{2}\Omega^2\xi^2. \tag{11.3}$$

Dans les cristaux ioniques en plus des forces élastiques $\mathbf{F} = -\Omega^2\boldsymbol{\xi}$, proportionnelles au déplacement, les forces électriques d'interaction entre ions à grande distance jouent un rôle important. Le déplacement des ions à partir de la position d'équilibre crée une polarisation électrique, qui fait apparaître un champ. Ce champ agit en retour sur les ions. La polarisation spécifique $\mathbf{P}$ répond d'une part au déplacement des ions, d'autre part à la polarisation interne des ions (déplacement des électrons par rapport aux noyaux) soumis à l'action du champ électrique. C'est pourquoi on peut écrire sous une forme générale

$$\mathbf{P} = \gamma_{12}\boldsymbol{\xi} + \gamma_{22}\mathbf{E}, \tag{11.4}$$

où γ_{12} et γ_{22} sont des paramètres que nous exprimerons plus bas directement en fonction de grandeurs mesurables. La densité d'énergie potentielle liée à la polarisation est déterminée par l'expression

$$U_p = -\int_0^{\mathbf{E}} \mathbf{P}\, d\mathbf{E} = -\left(\gamma_{12}\boldsymbol{\xi}\mathbf{E} + \frac{1}{2}\gamma_{22}\mathbf{E}^2\right). \tag{11.5}$$

En additionnant (11.3) et (11.5) nous obtenons la densité d'énergie potentielle totale

$$U = \frac{1}{2}(\Omega^2\xi^2 - 2\gamma_{12}\mathbf{E}\boldsymbol{\xi} - \gamma_{22}\mathbf{E}^2). \tag{11.6}$$

A partir de (11.2) et (11.6) on trouve les équations du mouvement

$$\ddot{\boldsymbol{\xi}} = -\Omega^2\boldsymbol{\xi} + \gamma_{12}\mathbf{E}. \tag{11.7}$$

La partie de la polarisation spécifique liée seulement à la polarisation interne des ions est égale à

$$\mathbf{P}_\infty = \gamma_{22}\mathbf{E}. \tag{11.8}$$

Par ailleurs, cette même grandeur est définie par la formule

$$\mathbf{P}_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}\mathbf{E} \tag{11.9}$$

en fonction de la permittivité du cristal ε_∞ pour des fréquences inférieures aux fréquences des vibrations propres des électrons dans les

ions ($\sim 10^{15}$ s^{-1}) mais supérieures aux fréquences de vibration des ions ($\sim 10^{13}$ s^{-1}). Si l'on compare (11.8) et (11.9) on obtient

$$\gamma_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}. \tag{11.10}$$

Pour déterminer le second paramètre γ_{12} intervenant dans (11.4) et (11.6), il convient de remarquer que dans un champ statique $\mathbf{E}_0$, les ions se déplacent de $\xi_0 = \gamma_{12}\mathbf{E}_0/\Omega^2$ (d'après (11.7)). La polarisation spécifique dans le champ statique est, conformément à (11.4),

$$\mathbf{P}_0 = (\gamma_{12}^2/\Omega^2 + \gamma_{22})\,\mathbf{E}_0.$$

Cette même grandeur peut être exprimée en fonction de la permittivité ε_0 dans un champ statique

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}\,\mathbf{E}_0.$$

Par conséquent, compte tenu de (11.10),

$$\gamma_{12} = \Omega\sqrt{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/4\pi}. \tag{11.11}$$

Etudions à présent les vibrations propres optiques de grande longueur d'onde (en l'absence de forces extérieures), en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ ($ka \ll 1$). Dans un milieu isotrope il y a deux types de vibrations: les vibrations longitudinales $\xi_l \parallel \mathbf{k}$ et transversales $\xi_t \perp \mathbf{k}$. Négligeons l'effet des interactions retardées, liées à la présence du champ électrique transversal $\mathbf{E}_t$. Alors pour les vibrations transversales $\mathbf{E}_t = 0$ et l'équation du mouvement

$$\ddot{\xi}_t + \Omega^2\xi_t = 0, \quad \xi_t = \xi_t^{(0)}e^{-i\Omega_t t}, \quad \Omega_t \equiv \Omega. \tag{11.12}$$

Ainsi la fréquence Ω_t des vibrations transversales propres des ions (si l'on ne tient pas compte des interactions retardées) n'est déterminée que par des forces d'interaction élastiques.

Pour les vibrations longitudinales des ions, les vecteurs ξ_l, $\mathbf{P}_l$ et $\mathbf{E}_l$ sont parallèles. Les équations (11.4) et (11.7) deviennent

$$\mathbf{P}_l = \gamma_{12}\xi_l + \gamma_{22}\mathbf{E}_l, \tag{11.13}$$

$$\ddot{\xi}_l + \Omega_l^2\xi_l - \gamma_{12}\mathbf{E}_l = 0. \tag{11.14}$$

Comme la densité moyenne des charges électriques du cristal est nulle, on a div $(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0$. Pour les composantes longitudinales il découle de cette égalité

$$\mathbf{E}_l + 4\pi\mathbf{P}_l = 0. \tag{11.15}$$

(11.13) et (11.15) permettent d'éliminer de (11.14) le champ longitudinal $\mathbf{E}_l$ et d'obtenir l'équation des vibrations longitudinales propres des ions

$$\ddot{\xi}_l + \Omega_l^2\xi_l = 0, \quad \xi_l = \xi_l^{(0)}\exp(-i\Omega_l t), \tag{11.16}$$

où

$$\Omega_l^2 = \Omega_t^2 + \frac{4\pi\gamma_{12}^2}{1+4\pi\gamma_{22}^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\Omega_t^2$$

est le carré de la fréquence des vibrations longitudinales.

Les fréquences des vibrations propres transversales et longitudinales de grande longueur d'onde sont donc liées par la relation simple

$$\Omega_l = \Omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}. \tag{11.17}$$

On indique dans le Tableau 4 les valeurs de Ω_t, ε_0 et ε_∞ pour quelques cristaux ioniques.

Tableau 4

Fréquences des vibrations transversales des ions dans les cristaux

Cristal	Ω_t, 10^{13} s^{-1}	ε_0	ε_∞
NaCl	3,09	5,62	2,25
KCl	2,67	4,68	2,13
TlCl	1,61	31,9	5,10
ZnS	5,71	8,3	5,07

Etudions maintenant les vibrations forcées des ions du cristal soumis à un champ électrique extérieur transversal $E_\omega(t) = E_\omega(0)\exp(-i\omega t)$ de fréquence donnée ω. L'équation (11.7) devient

$$\ddot{\xi} + \Omega^2\xi = \gamma_{12}\,\mathbf{E}_\omega(t).$$

Posons $\xi = \xi_0 \exp(-i\omega t)$. La solution est

$$\xi_\omega = \frac{\gamma_{12}}{\Omega^2-\omega^2}\mathbf{E}_\omega(t).$$

En substituant cette valeur dans (11.4) on obtient la polarisation spécifique du cristal soumis à un champ extérieur $\mathbf{E}_\omega(t)$ de fréquence ω

$$\mathbf{P}_\omega(t) = \left(\frac{\gamma_{12}^2}{\Omega^2-\omega^2} + \gamma_{22}\right)\mathbf{E}_\omega(t). \tag{11.18}$$

Par ailleurs, on sait que la polarisabilité est liée à la permittivité $\varepsilon(\omega)$ par la relation

$$\mathbf{P}_\omega(t) = \frac{\varepsilon(\omega)-1}{4\pi}\mathbf{E}_\omega(t). \tag{11.19}$$

Comparant (11.18) et (11.19), nous obtenons compte tenu de (11.10),

(11.11) et (11.17)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\Omega_t^2}{\Omega_t^2 - \omega^2} = \frac{\varepsilon_\infty\,(\Omega_l^2 - \omega^2)}{\Omega_t^2 - \omega^2}. \qquad (11.20)$$

Cette expression montre que la fréquence propre de vibration longitudinale est un zéro de la permittivité et la fréquence de vibration transversale un pôle de la permittivité.

La figure 15 illustre la variation de la permittivité en fonction de la fréquence. En vertu des équations de Maxwell la permittivité caractérise la propagation d'une onde électromagnétique de fréquence donnée à travers le cristal. Dans un cristal une onde plane de fréquence ω doit être de la forme

$$\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{kr} - \omega t)], \qquad (11.21)$$

où le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ s'exprime en fonction de la fréquence à l'aide de l'égalité

$$\mathbf{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega). \qquad (11.22)$$

Posons $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2$ et introduisons l'indice de réfraction $n(\omega)$

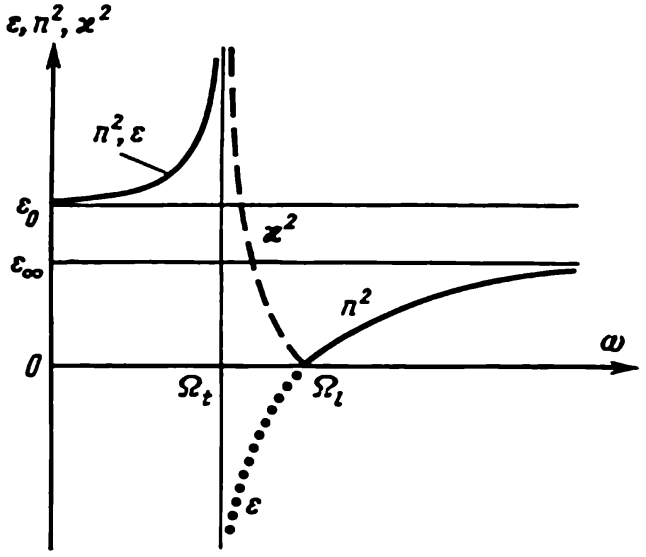


Fig. 15. Variation de la permittivité ε, des carrés de l'indice de réfraction n^2 et du coefficient d'absorption $\varkappa^2$ en fonction de la fréquence.

et le coefficient d'absorption $\varkappa(\omega)$ en utilisant la relation

$$(\mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2)^2 = \frac{\omega^2}{c^2}(n + i\varkappa)^2.$$

Compte tenu de (11.12) on a

$$n^2 - \varkappa^2 = \varepsilon(\omega), \quad n\varkappa = 0.$$

Par conséquent, lorsque $\varepsilon(\omega) > 0$ et $\varkappa = 0$, $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$, et l'onde plane (11.21) se propage avec un vecteur d'onde réel

$$k_1 = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon(\omega)}, \quad k_2 = 0.$$

Si $\varepsilon(\omega) < 0$, $n = 0$, $\varkappa = \sqrt{-\varepsilon(\omega)}$ l'onde plane (11.21) possède un vecteur d'onde imaginaire

$$k_1 = 0, \quad k_2 = \frac{\omega}{c}\sqrt{-\varepsilon(\omega)},$$

c'est-à-dire dans le domaine de fréquences ω, où $\varepsilon(\omega)$ est négatif, l'amplitude de l'onde électromagnétique décroît exponentiellement au fur et à mesure de sa propagation.

§ 12. Théorie macroscopique des polaritons

Lorsque nous avons étudié, dans le paragraphe précédent, les phonons optiques transversaux, nous n'avons tenu compte que des interactions coulombiennes statiques entre les ions. En outre, les vibrations optiques transversales des ions donnent naissance à une onde électromagnétique transversale qui assure le transport des interactions retardées entre les mouvements ioniques. Les interactions entre les quanta (photons) du champ électromagnétique libre et les phonons des vibrations optiques transversales deviennent particulièrement importantes lorsque l'énergie et le vecteur d'onde des deux types de particules sont voisins. Dans ce cas, les états stationnaires du cristal correspondent à un « mélange » de phonons et de photons. Ces nouvelles excitations élémentaires furent appelées *polaritons* [9].

La théorie macroscopique des polaritons dans les milieux isotropes repose sur l'existence, dans le deuxième membre des équations (11.7) et (11.4) pour les vibrations transversales des ions, d'un champ électrique transversal

$$\ddot{\boldsymbol{\xi}}_t + \Omega_t^2 \boldsymbol{\xi}_t = \gamma_{12}\mathbf{E}_t, \tag{12.1}$$

$$\mathbf{P}_t = \gamma_{12}\boldsymbol{\xi}_t + \gamma_{22}\mathbf{E}_t. \tag{12.2}$$

Ces équations doivent être complétées par les équations de Maxwell

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{1}{c}(\dot{\mathbf{E}}_t + 4\pi\dot{\mathbf{P}}_t), \quad \operatorname{rot}\mathbf{E}_t = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{H}}, \tag{12.3}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{H} = 0, \quad \operatorname{div}(\mathbf{E}_t + 4\pi\mathbf{P}_t) = 0, \tag{12.4}$$

reliant les champs transversaux $\mathbf{H}$ et $\mathbf{E}_t$ à la polarisabilité transversale. Pour des champs transversaux, les équations (12.4) sont automatiquement vérifiées. Cherchons la solution du système (12.1) à (12.4)

sous la forme

$$\frac{E_x}{E_{x0}}=\frac{P_x}{P_{x0}}=\frac{\xi_x}{\xi_{x0}}=\frac{H_y}{H_{y0}}=\exp\left[i\left(kz-\omega t\right)\right].$$

On obtient le système

$$(\Omega_t^2-\omega^2)\,\xi_x-\gamma_{12}E_x=0,\quad kE_x=\frac{\omega}{c}H_y,$$

$$P_x=\gamma_{12}\xi_x+\gamma_{22}E_x,\quad kH_y=\frac{\omega}{c}\left(E_x+4\pi P_x\right).$$

Ce système n'admet de solutions non nulles que si

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2}=4\pi\left(\gamma_{22}+\frac{\gamma_{12}^2}{\Omega_t^2-\omega^2}\right).$$

Substituant à γ_{22}, γ_{12} et Ω_t leurs expressions (11.10), (11.11) et (11.17) on a en définitive

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2}=\frac{\varepsilon_\infty(\Omega_l^2-\omega^2)}{\Omega_t^2-\omega^2}. \tag{12.5}$$

Le deuxième membre de cette égalité coïncide avec la permittivité $\varepsilon(\omega)$ du cristal (11.20) en l'absence d'interactions retardées.

L'équation (12.5) permet d'exprimer la valeur du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ en fonction de la fréquence réelle donnée ω, et donc de définir la propagation dans le cristal d'une onde électromagnétique de fréquence donnée. Par ailleurs, on peut résoudre l'équation (12.5) par rapport à la fréquence ω et définir la fréquence des nouvelles excitations élémentaires, les *polaritons*, en fonction du vecteur d'onde réel $\mathbf{k}$. L'équation (12.5) est du quatrième degré en ω

$$\varepsilon_\infty\omega^4-\omega^2\left(\varepsilon_\infty\Omega_l^2+k^2c^2\right)+k^2c^2\Omega_t^2=0. \tag{12.6}$$

Compte tenu de (11.7), les solutions de (12.6) peuvent s'écrire sous la forme

$$2\varepsilon_\infty\omega_{1,2}^2=\Omega_t^2\varepsilon_0+c^2k^2\pm\sqrt{(\Omega_t^2\varepsilon_0+c^2k^2)^2-4\Omega_t^2c^2k^2\varepsilon_\infty}. \tag{12.7}$$

Lorsque k est petit, les deux solutions (12.7) deviennent

$$\begin{aligned}\omega_2^2(k)&=\Omega_t^2\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}+\frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty}=\Omega_l^2+\frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty},\\ \omega_1^2(k)&=c^2k^2/\varepsilon_0.\end{aligned} \tag{12.8}$$

Lorsque k est grand ($k\gg\Omega\frac{\sqrt{\varepsilon_0}}{c}$), mais restant dans les limites d'une description macroscopique ($ka<1$),

$$\omega_2^2=\frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty},\quad \omega_1^2=\Omega_t^2. \tag{12.9}$$

Il y a donc deux branches d'excitations élémentaires (polaritons) : une première branche dont les fréquences sont comprises entre $0 \leqslant \omega_1(\mathbf{k}) < \Omega_t$ et une deuxième branche de fréquences comprises entre

$$\Omega_l \leqslant \omega_2(\mathbf{k}) < \infty.$$

Pour des grandes valeurs de k, la première branche coïncide avec l'excitation de phonons transversaux, et la deuxième est liée à la

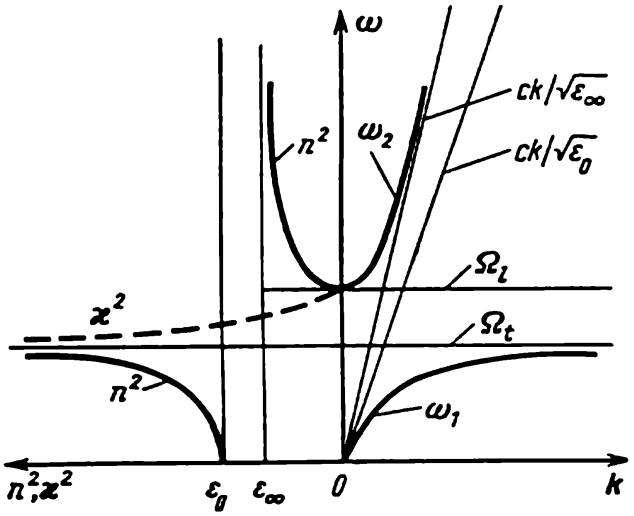


Fig. 16. Variation des fréquences ω_1 et ω_2 des deux branches de polaritons en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ (à droite). Variation des carrés de l'indice de réfraction n^2 et du coefficient d'absorption $\varkappa^2$ en fonction de la fréquence ω (à gauche).

présence de photons dans le milieu de permittivité ε_∞. Cependant au voisinage des valeurs $k = \sqrt{\varepsilon_0}\Omega_t/c$, les polaritons se présentent sous la forme d'un « mélange » complexe de photons et de phonons.

Sur la partie droite de la figure 16, on a représenté les deux branches de fréquences des polaritons, sur la partie gauche, la variation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence ω de l'onde électromagnétique associée à ces excitations. Les excitations polaritoniques ne sont rien d'autre que des ondes électromagnétiques stationnaires dans le cristal. L'énergie de ces ondes renferme naturellement l'énergie de polarisation des vibrations cristallines.

Dans la région de transparence du cristal, les polaritons (dans la limite des grandes longueurs d'onde) coïncident avec les photons dans le cristal, puisqu'ils se distinguent des photons libres de même fréquence seulement par une longueur d'onde plus petite (de n fois). La première branche polaritonique décrit des photons de fréquence inférieure à Ω_t, la deuxième des photons de fréquence supérieure à Ω_l.

Plus haut, nous n'avons pas tenu compte de la dispersion des phonons transversaux. Par la suite il faut avoir en vue que: 1) la formule (11.20) n'est valable qu'en dehors de la bande d'absorption ($\omega \neq \Omega_t$). C'est pourquoi les branches polaritoniques trouvées correspondent aux ondes électromagnétiques du cristal dans la région de transparence. Si on tient compte de la durée de vie finie des phonons transversaux, les états polaritoniques présenteront eux aussi une durée de vie finie; 2) la permittivité macroscopique est définie seulement pour des cristaux de dimensions suffisamment importantes par rapport à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique. C'est pourquoi on ne peut parler d'états polaritoniques que dans le cas de cristaux dont les dimensions sont supérieures à la longueur d'onde du rayonnement; et enfin 3) dans les paragraphes précédents on a supposé que le champ électromagnétique était situé dans le cristal et ne le quittait pas. Ceci n'est valable que pour les cristaux limités par des parois parfaitement réfléchissantes, ou dont la dimension est infinie. Les cristaux de dimensions finies émettent un champ électromagnétique. Ceci réduit encore la durée de vie des polaritons.

§ 13*. Théorie quantique des polaritons

Les polaritons sont des excitations élémentaires du cristal ionique, constituées par l'association d'un champ électromagnétique transversal et du déplacement relatif des ions. Ce déplacement des ions par rapport à la position d'équilibre donne naissance à une polarisation. Par ailleurs une polarisation apparaît aussi, les ions étant fixes, lors du déplacement du nuage électronique par rapport au noyau. Cette polarisation électronique du cristal est caractérisée par la permittivité ε_∞ (dans le domaine de fréquences des vibrations ioniques). On tient compte de la polarisation électronique lorsque l'on assimile la propagation de l'onde électromagnétique dans le cristal à la propagation d'une onde dans un milieu continu de permittivité ε_∞. Contrairement à la vitesse de la lumière dans le vide c, la vitesse de propagation dans le milieu est égale à $c/\sqrt{\varepsilon_\infty}$.

On se propose de quantifier ce champ. Considérons la densité de la fonction de Lagrange

$$\mathscr{L}_f = \frac{1}{8\pi}(\varepsilon_\infty \mathbf{E}^2 - \mathbf{H}^2), \tag{13.1}$$

où $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ représentent les intensités des champs électrique et magnétique. Ceux-ci peuvent être exprimés en fonction du potentiel vecteur $\mathbf{A}$ à l'aide des égalités

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad \operatorname{div} \mathbf{A} = 0. \tag{13.2}$$

Sachant que

$$\frac{\partial \mathcal{L}_f}{\partial \mathbf{A}} = -\frac{1}{4\pi} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{A}$$

et en résolvant les équations de Lagrange on obtient la première équation de Maxwell

$$\frac{\varepsilon_\infty}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathbf{H}. \tag{13.3}$$

Les trois autres équations de Maxwell résultent automatiquement des égalités (13.2)

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \mathbf{E}, \quad \operatorname{div} \mathbf{H} = \operatorname{div} \mathbf{E} = 0.$$

Les relations (13.3) et (13.2) nous permettent de trouver l'équation du mouvement pour le potentiel vecteur

$$\ddot{\mathbf{A}} - \frac{c^2}{\varepsilon_\infty} \nabla^2 \mathbf{A} = 0. \tag{13.4}$$

Conformément à (13.1) l'impulsion généralisée **B** conjuguée du potentiel vecteur **A** est définie par l'expression

$$\mathbf{B} = \frac{\partial \mathcal{L}_f}{\partial \dot{\mathbf{A}}} = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi c^2} \dot{\mathbf{A}}. \tag{13.5}$$

La fonction de Hamilton exprimée en fonction du potentiel vecteur et de l'impulsion généralisée prend la forme

$$W_f = \frac{1}{8\pi} \int (\varepsilon_\infty \mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2)\, d^3r = \int \left(\frac{2\pi c^2}{\varepsilon_\infty} \mathbf{B}^2 + \frac{1}{8\pi} (\operatorname{rot} \mathbf{A})^2 \right) d^3r. \tag{13.6}$$

Supposons que le cristal de la syngonie cubique ait la forme d'un cube d'arête L. Si la constante du réseau est a, son volume sera $V = L^3a^3$. Les conditions cycliques aux limites s'appliquent tant au déplacement des ions qu'au champ électromagnétique enfermé dans le cristal. On peut donc utiliser la transformation de Fourier

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{Q}, \rho} \mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\, A_{\mathbf{Q}\rho}(t)\, e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}, \quad A_{\mathbf{Q}\rho} = A^*_{-\mathbf{Q}, \rho}, \tag{13.7}$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{Q}, \rho} \mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\, B_{\mathbf{Q}\rho}(t)\, e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}}, \quad B_{\mathbf{Q}\rho} = B^*_{-\mathbf{Q}, \rho}, \tag{13.8}$$

où les composantes du vecteur d'onde **Q** parcourent une série infinie de valeurs discrètes

$$Q_l = \frac{2\pi \nu_l}{L}, \quad l = 1, 2, 3; \quad \nu_l = 0, \pm 1, \pm, \ldots, \tag{13.9}$$

$\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})$ sont les vecteurs unitaires de polarisation des ondes vérifiant les conditions *)

$$\mathbf{Q}\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q}) = 0, \quad \mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\,\mathbf{e}_\beta(\mathbf{Q}) = \delta_{\rho\beta}, \quad \rho, \beta = 1, 2. \tag{13.10}$$

Le potentiel vecteur (13.7) vérifie l'équation (13.4) lorsque les $A_{\mathbf{Q}\rho}(t)$ oscillent harmoniquement dans le temps

$$A_{\mathbf{Q}\rho}(t) = A_{\mathbf{Q}\rho}(0)\, e^{-i\omega_{\mathbf{Q}} t}, \quad \omega_{\mathbf{Q}}^2 = \frac{c^2}{\varepsilon_\infty}\mathbf{Q}^2. \tag{13.11}$$

Pour passer à la description quantique du système, il convient de remplacer $A_{\mathbf{Q}\rho}$ et $B_{\mathbf{Q}\rho}$ par des opérateurs vérifiant les relations de commutation

$$[\hat{A}_{\mathbf{Q}\rho}(t),\ \hat{B}_{\mathbf{Q}'\rho'}(t)] = i\hbar\,\delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}\delta_{\rho\rho'}.$$

Dans la représentation des nombres de remplissage les opérateurs $\hat{A}_{\mathbf{Q}\rho}$ et $\hat{B}_{\mathbf{Q}\rho}$ doivent être exprimés en fonction des opérateurs de Bose de création $a^+_{\mathbf{Q}\rho}$ et d'annihilation $a_{\mathbf{Q}\rho}$ des excitations élémentaires du champ électromagnétique (photons)

$$\hat{A}_{\mathbf{Q}\rho} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\mathbf{Q}}\varepsilon_\infty}}\,(a_{\mathbf{Q}\rho} + a^+_{-\mathbf{Q},\rho}),$$

$$\hat{B}_{\mathbf{Q}\rho} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{Q}}\varepsilon_\infty}{8\pi c^2}}\,(a^+_{\mathbf{Q}\rho} = a_{-\mathbf{Q},\rho}), \tag{13.12}$$

avec

$$[a_{\mathbf{Q}\rho},\ a^+_{\mathbf{Q}_1\rho_1}] = \delta_{\mathbf{Q}_1,\mathbf{Q}}\delta_{\rho,\rho_1}, \quad [a_{\mathbf{Q}\rho},\ a_{\mathbf{Q}_1,\rho_1}] = 0.$$

En effectuant les transformations (13.12) dans (13.7) et (13.8) on obtient l'opérateur potentiel vecteur et son conjugué impulsion généralisée

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r},\ t) &= \sum_{\mathbf{Q},\,\rho}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{Q}}\varepsilon_\infty}}\,\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\,e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}\,(a_{\mathbf{Q}\rho} + a^+_{-\mathbf{Q},\rho}),\\
\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r},\ t) &= i\sum_{\mathbf{Q},\,\rho}\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{Q}}\varepsilon_\infty}{8\pi c^2 V}}\,\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\,e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}}\,(a^+_{\mathbf{Q}\rho} - a_{-\mathbf{Q},\rho}).
\end{aligned} \tag{13.13}$$

*) Les vecteurs réels $\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})$ sont définis de manière non univoque par les conditions (13.10). On peut utiliser une autre paire de vecteurs unitaires dans le plan perpendiculaire à $\mathbf{Q}$. A la place des vecteurs réels $\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})$ caractérisant la polarisation linéaire des photons, on peut utiliser les vecteurs complexes

$$\mathbf{e}_+(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\mathbf{e}_1(\mathbf{Q}) + i\mathbf{e}_2(\mathbf{Q})] \quad \text{et} \quad \mathbf{e}_-(\mathbf{Q}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\mathbf{e}_1(\mathbf{Q}) - i\mathbf{e}_2(\mathbf{Q})]$$

caractérisant les polarisations circulaires droite et gauche.

En passant dans (13.6) aux opérateurs (13.13), en intégrant sur le volume du cristal et en tenant compte de l'égalité

$$[\mathbf{Qe}_\rho(\mathbf{Q})]\,[\mathbf{Qe}_{\rho_1}(\mathbf{Q})] = Q^2\delta_{\rho\rho_1},$$

nous obtenons l'hamiltonien du champ électromagnétique dans le cristal

$$\mathscr{H} = \sum_{\mathbf{Q},\,\rho} \hbar\omega_{\mathbf{Q}} \left(a^+_{\mathbf{Q}\rho}a_{\mathbf{Q}\rho} + \frac{1}{2}\right). \tag{13.14}$$

L'opérateur champ électrique

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{Q},\,\rho} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{Q}}}{V\varepsilon_\infty}}\, \mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\, e^{i\mathbf{Qr}} (a_{\mathbf{Q}\rho} - a^+_{-\mathbf{Q},\,\rho}) \tag{13.15}$$

est tiré de (13.2) lors du passage aux opérateurs (13.13).

Dans un milieu isotrope, les ondes électromagnétiques sont transversales et n'entrent en interaction qu'avec la polarisation transversale du cristal. Soit **P** le vecteur de la polarisation spécifique répondant au seul déplacement des ions par rapport aux positions d'équilibre. L'énergie d'interaction (rapportée à l'unité de volume) du champ de polarisation transversale avec le champ électrique d'intensité **E** est

$$U_{\text{int}} = -\mathbf{PE}. \tag{13.16}$$

Si l'on néglige la dispersion en fréquence Ω_t des vibrations optiques transversales, la densité des énergies cinétique et potentielle du champ de polarisation du cristal est

$$K = \frac{1}{2}\beta\dot{\mathbf{P}}^2, \quad U = \frac{1}{2}\beta\Omega_t^2\mathbf{P}^2. \tag{13.17}$$

Les paramètres β et Ω_t intervenant dans (13.17) seront définis par la suite.

La fonction de Lagrange (rapportée à l'unité de volume) pour le champ de polarisation en interaction avec le champ électromagnétique est, compte tenu de (13.17) et (13.16)

$$\mathscr{L}_p = \frac{1}{2}\beta(\mathbf{P}^2 - \Omega_t^2\mathbf{P}^2) + \mathbf{PE}. \tag{13.18}$$

Cette expression permet de trouver les équations de Lagrange pour le champ de polarisation

$$\beta(\ddot{\mathbf{P}} + \Omega_t^2\mathbf{P}) = \mathbf{E}. \tag{13.19}$$

Ainsi, en l'absence de champ **E**, les vibrations propres du vecteur polarisation vérifient l'équation

$$\ddot{\mathbf{P}} + \Omega_t^2\mathbf{P} = 0.$$

La grandeur Ω_t est donc la fréquence propre des vibrations transversales de la polarisation. Conformément à (13.19) dans un champ statique $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0$ un déplacement des ions donne naissance à une polarisation

$$\mathbf{P}_0 = \mathbf{E}_0/\beta\Omega_t^2.$$

Par ailleurs, si ε_0 est la permittivité du cristal dans un champ constant, on sait que la polarisation spécifique $\mathbf{P}_0$ est donnée aussi par l'expression

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}\mathbf{E}_0.$$

En comparant ces deux expressions nous trouvons

$$\beta = \frac{4\pi}{\Omega_t^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}. \tag{13.20}$$

La fonction de Lagrange (par unité de volume) du champ électromagnétique et de la polarisation transversale est égale à la somme de (13.1) et de (13.18), c'est-à-dire

$$\mathcal{L} = \frac{1}{8\pi}\left[\frac{\varepsilon_\infty}{c^2}\dot{\mathbf{A}}^2 - (\mathrm{rot}\,\mathbf{A})^2\right] + \frac{1}{2\beta}(\dot{\mathbf{P}}^2 - \Omega_t\mathbf{P}^2) - \frac{1}{c}\mathbf{P}\dot{\mathbf{A}}. \tag{13.21}$$

Les impulsions conjuguées $\mathbf{B}$ et $\mathbf{\Pi}$ respectivement du potentiel vecteur $\mathbf{A}$ et de la polarisation $\mathbf{P}$ sont définies d'après les règles générales

$$\mathbf{B} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\mathbf{A}}} = \frac{\varepsilon_\infty}{4\pi c^2}\dot{\mathbf{A}} - \frac{1}{4\pi c}\mathbf{P}, \quad \mathbf{\Pi} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\mathbf{P}}} = \beta\dot{\mathbf{P}}. \tag{13.22}$$

Par conséquent la fonction de Hamilton (rapportée à l'unité de volume) est

$$\sum_i p_i\dot{q}_i - \mathcal{L} = \frac{1}{8\pi}\left\{\frac{\varepsilon_\infty}{c^2}\dot{\mathbf{A}}^2 + (\mathrm{rot}\,\mathbf{A})^2\right\} + \frac{1}{2}\beta(\dot{\mathbf{P}}^2 + \Omega_t^2\mathbf{P}^2). \tag{13.23}$$

Pour simplifier le passage à la description quantique, il faut remplacer dans cette expression les vitesses généralisées par les impulsions généralisées à l'aide de (13.22). En intégrant sur le volume du cristal on obtient alors la fonction complète de Hamilton

$$W = W_f + W_p + W_{\mathrm{int}}, \tag{13.24}$$

où

$$W_f = \int d^3r\left[\frac{2\pi c^2}{\varepsilon_\infty}\mathbf{B}^2 + \frac{(\mathrm{rot}\,\mathbf{A})^2}{8\pi}\right], \tag{13.25}$$

$$W_p = \frac{v}{2\beta}\sum_{\mathbf{n}}[\mathbf{\Pi}_{\mathbf{n}}^2 + \beta^2\Omega_t^2\mathbf{P}_{\mathbf{n}}^2], \tag{13.26}$$

$$W_{\mathrm{int}} = \frac{4\pi c v}{\varepsilon_\infty}\sum_{\mathbf{n}}\mathbf{B}(\mathbf{n})\,\mathbf{P}_{\mathbf{n}}, \tag{13.27}$$

où v représente le volume de la maille élémentaire ; $\mathbf{P}_n$, $\mathbf{\Pi}_n$ sont les valeurs de la polarisation spécifique et de l'impulsion conjuguée de la n-ième maille élémentaire du cristal.

L'expression (13.25) coïncide avec (13.6). Nous avons montré plus haut qu'en remplaçant **A** et **B** par les opérateurs (13.13), nous obtenions l'opérateur de Hamilton (13.14).

La fonction de Hamilton du champ de polarisation (13.26) devient l'opérateur de Hamilton

$$\mathscr{H}_p = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\Omega_l \,(b^+_{\mathbf{k}\alpha} b_{\mathbf{k}\alpha} + 1/2) \tag{13.28}$$

lorsque $\mathbf{P}_n$ et $\mathbf{\Pi}_n$ sont remplacés par les opérateurs

$$\hat{\mathbf{P}}_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2\beta V \Omega_l}} \sum_{\mathbf{k},\alpha}{}' \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{kn}} \,(b_{\mathbf{k}\alpha} + b^+_{-\mathbf{k},\alpha}), \tag{13.29}$$

$$\hat{\mathbf{\Pi}}_n = i \sqrt{\frac{\hbar\beta\Omega_l}{2V}} \sum_{\mathbf{k},\alpha}{}' \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{k})\, e^{-i\mathbf{kn}} \,(b^+_{\mathbf{k}\alpha} - b_{-\mathbf{k},\alpha}). \tag{13.30}$$

Dans (13.28) à (13.30) la sommation s'étend à toutes les N valeurs du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de la première zone de Brillouin et à deux valeurs de α caractérisant les deux polarisations possibles des vibrations transversales des ions.

Enfin, si l'on remplace dans (13.27) les grandeurs **B** et **P** par leurs opérateurs (13.13) et (13.29), on obtient l'opérateur d'interaction du champ de polarisation et du champ électromagnétique :

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k},\alpha}{}' \hbar D_{\mathbf{k}} \,(a_{-\mathbf{k},\alpha} - a^+_{\mathbf{k}\alpha})\,(b_{\mathbf{k}\alpha} + b^+_{-\mathbf{k},\alpha}), \tag{13.31}$$

où

$$D_{\mathbf{k}} = -D^*_{\mathbf{k}} = -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{\Omega_t \omega_{\mathbf{Q}} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}}}, \quad \mathbf{k} = \mathbf{Q}. \tag{13.32}$$

L'égalité (13.31) montre que des photons de vecteur d'onde **Q** situé en dehors de la première zone de Brillouin n'entrent pas en interaction avec les vibrations optiques transversales (phonons) des ions du cristal.

Si l'on exclut les termes correspondant à l'énergie de zéro et aux vecteurs d'onde **Q** qui ne sont pas situés dans la première zone de Brillouin, l'opérateur de Hamilton du système de phonons et de photons transversaux s'écrit

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\alpha}{}' \mathscr{H}_{\mathbf{k}\alpha}, \tag{13.33}$$

où

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}\alpha} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}\,(a^+_{\mathbf{k}\alpha}a_{\mathbf{k}\alpha} + a^+_{-\mathbf{k},\,\alpha}a_{-\mathbf{k},\,\alpha}) + \hbar\Omega_l\,(b^+_{\mathbf{k}\alpha}b_{\mathbf{k}\alpha} + b^+_{-\mathbf{k},\,\alpha}b_{-\mathbf{k},\,\alpha}) - \\ - D_{\mathbf{k}}\,[(a^+_{\mathbf{k}\alpha} - a_{-\mathbf{k},\,\alpha})\,(b_{\mathbf{k}\alpha} + b^+_{-\mathbf{k},\,\alpha}) + (a^+_{-\mathbf{k},\,\alpha} - a_{\mathbf{k}\alpha})\,(b_{-\mathbf{k},\,\alpha} + b^+_{\mathbf{k}\alpha})]. \tag{13.34}$$

Dans les cristaux isotropes $\omega_{\mathbf{k}}$ et $D_{\mathbf{k}}$ ne dépendent pas de l'indice de polarisation α qui sera omis par la suite pour simplifier l'écriture.

Pour diagonaliser l'opérateur (13.34) il convient d'effectuer la transformation canonique donnant de nouveaux opérateurs de Bose

$$\beta_\mu = u_{\mu 1}a_{\mathbf{k}} + u_{\mu 2}b_{\mathbf{k}} - v_{\mu 1}a^+_{-\mathbf{k}} - v_{\mu 2}b^+_{-\mathbf{k}}, \quad \mu = 1,\ 2, \tag{13.35}$$

$u_{\mu l}$ et $v_{\mu l}$ sont les quatre fonctions réelles paires de $\mathbf{k}$ choisies de telle sorte que l'on puisse écrire l'opérateur (13.34) sous la forme

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mu=1}^{2} \hbar\omega_\mu\,(\mathbf{k})\,\beta^+_\mu\beta_\mu + E_0 \tag{13.36}$$

et que les opérateurs β_μ vérifient les relations de commutation de Bose

$$[\beta_\mu,\ \beta^+_{\mu_1}] = \delta_{\mu\mu_1}. \tag{13.37}$$

Substituant (13.35) dans (13.37), compte tenu de la commutation des opérateurs phononiques et photoniques, on obtient le système

$$\sum_{l=1}^{2} (u_{\mu l}u_{\mu_1 l} - v_{\mu l}v_{\mu_1 l}) = \delta_{\mu\mu_1}. \tag{13.38}$$

Les valeurs de $\hbar\omega_\mu$ dans (13.36) correspondant à tous les $\mathbf{k}$ de la première zone de Brillouin représentent l'énergie de nouvelles excitations élémentaires: les *polaritons*. Pour calculer $\hbar\omega_\mu$ il convient d'exprimer le commutateur $[\beta_\mu,\ \mathcal{H}_{\mathbf{k}}]$ de deux manières: a) substituons dans le commutateur la valeur (13.36), alors

$$[\beta_\mu, [\mathcal{H}_{\mathbf{k}}] = \hbar\omega_\mu(\mathbf{k})\,\beta_\mu; \tag{13.39}$$

b) portons d ns le commutateur les valeurs (13.34) et (13.35), alors

$$\frac{1}{\hbar}\,[\beta_\mu,\ \mathcal{H}_{\mathbf{k}}] = [u_{\mu 1}\omega_{\mathbf{k}} + D_{\mathbf{k}}\,(u_{\mu 2} + v_{\mu 2})]\,a_{\mathbf{k}} + \\ + [u_{\mu 2}\Omega_l - D_{\mathbf{k}}\,(u_{\mu 1} - v_{\mu 1})]\,b_{\mathbf{k}} + [v_{\mu 1}\omega_{\mathbf{k}} - D_{\mathbf{k}}\,(u_{\mu 2} + v_{\mu 2})]\,a^+_{-\mathbf{k}} + \\ + [v_{\mu 1}\Omega_l - D_{\mathbf{k}}\,(u_{\mu 1} - v_{\mu 1})]\,b^+_{-\mathbf{k}}. \tag{13.40}$$

Comparant les expressions (13.39) et (13.40), compte tenu de (13.35) on obtient le système

$$(\omega_\mu - \omega_{\mathbf{k}})\,u_{\mu 1} = D_{\mathbf{k}}\,(u_{\mu 2} + v_{\mu 2}), \quad (\omega_\mu + \omega_{\mathbf{k}})\,v_{\mu 1} = D_{\mathbf{k}}\,(u_{\mu 2} + v_{\mu 2}), \\ (\omega_\mu - \Omega_l)\,u_{\mu 2} = D_{\mathbf{k}}\,(v_{\mu 1} - u_{\mu 1}), \quad (\omega_\mu + \Omega_l)\,v_{\mu 2} = D_{\mathbf{k}}\,(u_{\mu 1} - v_{\mu 1}). \tag{13.41}$$

Il en résulte les égalités

$$v_{\mu 1}=\frac{\omega_\mu-\omega_{\mathbf{k}}}{\omega_\mu+\omega_{\mathbf{k}}}u_{\mu 1},\quad v_{\mu 2}=\frac{\Omega_l-\omega_\mu}{\Omega_l+\omega_\mu}u_{\mu 2}$$

permettant d'éliminer $v_{\mu 1}$ et $v_{\mu 2}$. On obtient donc le système homogène de deux équations

$$\begin{aligned}(\omega_\mu-\omega_{\mathbf{k}})(\omega_\mu+\Omega_l)u_{\mu 1}-2\Omega_l D_{\mathbf{k}}u_{\mu 2}=0,\\ 2\omega_{\mathbf{k}}D_{\mathbf{k}}u_{\mu 1}+(\omega_\mu+\omega_{\mathbf{k}})(\omega_\mu-\Omega_l)u_{\mu 2}=0.\end{aligned}\tag{13.42}$$

La résolution de ce système conduit à l'équation

$$\omega^4-\omega^2\left[\Omega_l^2+\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\varepsilon_\infty}\right]+\frac{\Omega_t^2c^2\mathbf{k}^2}{\varepsilon_\infty}=0\tag{13.43}$$

définissant les deux branches des nouvelles excitations élémentaires

$$\omega_\mu^2(\mathbf{k})=\frac{1}{2\varepsilon_\infty}\left(\Omega_t^2\varepsilon_0+c^2\mathbf{k}^2\pm\sqrt{(\varepsilon_0\Omega_t^2+c^2\mathbf{k}^2)^2-4\Omega_t^2c^2\mathbf{k}^2\varepsilon_\infty}\right).\tag{13.44}$$

Ces valeurs correspondent exactement aux solutions (12.7) obtenues dans la théorie classique.

On peut résoudre l'équation (13.43) par rapport à $c^2\mathbf{k}^2$ pour une fréquence fixée ω. Nous obtenons ainsi la permittivité du cristal

$$\varepsilon(\omega)\equiv\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2}=\frac{\varepsilon_\infty(\Omega_l^2-\omega^2)}{\Omega_t^2-\omega^2}\tag{13.45}$$

caractérisant la réponse du cristal à une stimulation extérieure. L'expression (13.45) est aussi valable pour des fréquences polaritoniques ω comprises dans la « fente » ($\Omega_t\leqslant\omega\leqslant\Omega_l$). Dans cette région $\mathbf{k}$ est imaginaire pur. Il détermine la décroissance de l'amplitude de l'onde plane de fréquence ω se propageant dans le cristal. Compte tenu de (11.17) la permittivité (13.45) devient

$$\varepsilon(\omega)\equiv\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2}=\frac{\Omega_t^2(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)}{\Omega_t^2-\omega^2}+\varepsilon_\infty.\tag{13.46}$$

§ 14. Théorie élémentaire des interactions phonons-lumière

L'interaction des photons avec les phonons dans un cristal se manifeste dans les phénomènes d'absorption, d'émission et de diffusion de la lumière. Nous avons montré dans les paragraphes précédents que pour un cristal à σ atomes par maille élémentaire, il y avait 3σ branches de vibrations de fréquences $\Omega_\alpha(\mathbf{k})$ ($\alpha=1, 2, \ldots, 3\sigma$). L'opérateur de Hamilton de ces vibrations est

$$\mathcal{H}_{\text{ph}}=\sum_{\mathbf{k},\,\alpha}\hbar\Omega_\alpha(\mathbf{k})\left(b_{\mathbf{k}\alpha}^+b_{\mathbf{k}\alpha}+\frac{1}{2}\right).\tag{14.1}$$

L'opérateur du vecteur déplacement de l'atome de masse m_β de la maille élémentaire n de la branche α est de la forme

$$\hat{\xi}_{n\beta}^{(\alpha)} = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_\beta\Omega_\alpha(\mathbf{k})}}\, e_\beta^{(\alpha)}(\mathbf{k})\,[b_{\mathbf{k}\alpha} + b_{-\mathbf{k},\alpha}^{+}]\, e^{i\mathbf{kn}}, \qquad (14.2)$$

$$\beta = 1, 2, \ldots, \sigma.$$

Les vecteurs unitaires $e_\beta^{(\alpha)}(k)$ caractérisant la direction des vibrations vérifient les relations

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} e_\beta^{(\alpha)}(\mathbf{k})\, e_\beta^{(\alpha')}(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha'\alpha}. \qquad (14.3)$$

Supposons que α désigne les branches vibratoires pour lesquelles le moment électrique de la maille élémentaire varie. L'opérateur de ce moment est défini par l'expression

$$\mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{n}) = \sum_{\beta=1}^{\sigma} e_\beta \xi_{n\beta}^{(\alpha)} = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega_\alpha(k)\,N}}\, \mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{k})\,(b_{\mathbf{k}\alpha} + b_{-\mathbf{k},\alpha}^{+})\, e^{i\mathbf{kn}}, \qquad (14.4)$$

où e_β est la charge électrique de l'atome β ;

$$\mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{k}) = \sum_{\beta=1}^{\sigma} \frac{e_\beta}{\sqrt{m_\beta}}\, e_\beta^{(\alpha)}(\mathbf{k}). \qquad (14.5)$$

Dans les opérations de symétrie du cristal, les composantes de ce vecteur (14.5) se transforment comme les coordonnées x, y, z. Cet opérateur est donc différent de zéro pour les branches de vibrations relatives aux mêmes représentations irréductibles du groupe ponctuel d'un cristal que les coordonnées x, y, z. Par exemple, pour les groupes ponctuels C_{2h} (Tableau 5) et D_2 (Tableau 6) le moment

Tableau 5

Représentations irréductibles du groupe C_{2h}

C_{2h}	E	C_2^z	σ_z	i	
A_g	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2, xy
A_u	1	1	−1	−1	z
B_g	1	−1	−1	1	xz, yz
B_u	1	−1	1	−1	x, y

Tableau 6

Représentations irréductibles du groupe D_2

D_2	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	
A_1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	xy, z
B_2	1	−1	1	−1	xz, y
B_3	1	−1	−1	1	yz, x

dipolaire est différent de zéro seulement pour les vibrations de représentations irréductibles respectives A_u, B_u et B_1, B_2, B_3.

L'opérateur d'interaction des phonons de la branche α avec le champ électromagnétique caractérise l'absorption et l'émission des phonons. Dans l'approximation dipolaire, il s'écrit

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = -\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{d}_{\mathbf{n}}^{(\alpha)} \mathbf{E}(\mathbf{n}), \tag{14.6}$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{n})$ est l'opérateur champ électrique au nœud $\mathbf{n}$. On peut l'exprimer en fonction des opérateurs de création et d'annihilation des photons (voir (13.15))

$$\mathbf{E}(\mathbf{n}) = i \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{N\varepsilon}} \sum_{\mathbf{Q},\,\rho} \mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q}) \sqrt{\omega_{\mathbf{Q}}}\, (a_{\mathbf{Q}\rho} - a^+_{-\mathbf{Q},\,\rho})\, e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}}, \tag{14.7}$$

où $\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})$ est le vecteur unitaire de polarisation du photon de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$; ε la permittivité du cristal conditionnée par tous les autres états excités ne participant pas aux interactions photon-phonon étudiées.

La fréquence $\omega_{\mathbf{Q}}$ répond habituellement à une région de transparence du cristal. Les opérateurs $a^+_{\mathbf{Q}\rho}$ et $a_{\mathbf{Q}\rho}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation des photons dans le cristal, c'est-à-dire des polaritons (relatifs aux excitations électroniques des ions) de fréquence $\omega_{\mathbf{Q}}$ et de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$. Par la suite dans ce paragraphe, ces polaritons seront appelés *photons dans le cristal* ou simplement photons, pour ne pas les confondre avec les polaritons infrarouges correspondant aux vibrations optiques des ions du cristal, considérées au § 14.1. Substituant (14.5) et (14.7) dans (14.6) on obtient l'opérateur d'interaction des photons et des phonons

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = i \sum_{\mathbf{Q},\,\rho} \sqrt{\frac{\pi\hbar^2\omega(\mathbf{Q})}{\varepsilon\Omega_\alpha(\mathbf{Q})}}\, (\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\, \mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{Q}))\, (b^+_{-\mathbf{Q},\,\alpha} b^+_{\mathbf{Q}\alpha})\, (a_{\mathbf{Q}\rho} - a^+_{-\mathbf{Q},\,\rho}). \tag{14.8}$$

Les termes de (14.8) proportionnels aux opérateurs $b^+_{\mathbf{Q}\alpha}\, a_{\mathbf{Q}\rho}$ et $b_{\mathbf{Q}\alpha} a^+_{\mathbf{Q}\rho}$ sont responsables de la transformation d'un photon en phonon et réciproquement. Convenons de représenter les opérateurs $a_{\mathbf{Q}\rho}$, $b_{\mathbf{Q}\alpha}$ respectivement par une ligne ondulée et pointillée, dirigée vers le point nodal et les opérateurs $a^+_{\mathbf{Q}\rho}$, $b^+_{\mathbf{Q}\alpha}$ par les mêmes lignes sortant du point nodal. Le processus d'échange de photons et de phonons peut être représenté par deux graphiques (fig. 17, *a*). Conformément à (14.8), ces processus sont possibles lorsque :

1) les vecteurs d'onde du photon et du phonon coïncident (loi de conservation de l'impulsion) ;

2) le vecteur de polarisation du photon $\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})$ n'est pas perpendiculaire au moment dipolaire de la vibration $\mathbf{d}^\alpha(\mathbf{Q})$;

3) la loi de conservation de l'énergie est vérifiée

$$\hbar\omega_{\mathbf{Q}} = \hbar\Omega_{\mathbf{Q}}.$$

En première approximation, la probabilité d'un tel échange dans l'unité de temps est exprimée par la formule générale de mécanique quantique (loi d'or de Fermi [5])

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | \mathscr{H}_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \tag{14.9}$$

où E_f et E_i sont les énergies de l'état final et de l'état initial du système. La sommation s'étend à tous les états finals f satisfaisant

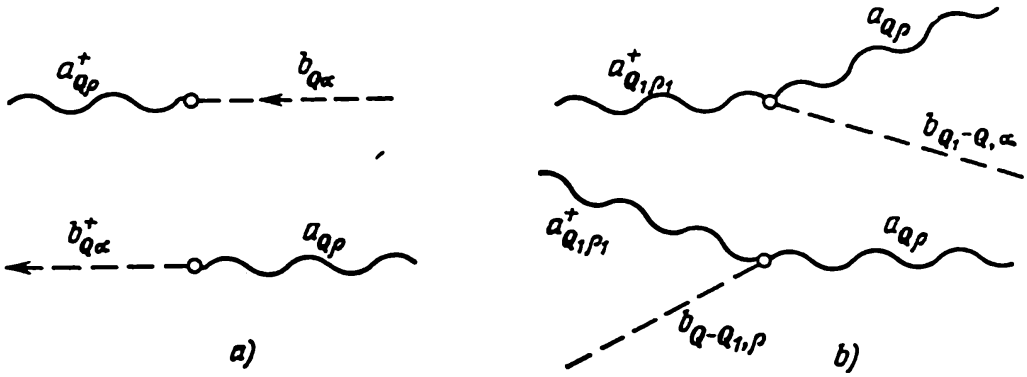


Fig. 17. Représentation graphique des échanges photon-phonon (*a*) et du processus de diffusion Raman (*b*).

aux conditions requises. Soit $\rho(E_f)$ le nombre d'états compris dans l'intervalle d'énergie unité et dans l'unité de volume. Si, dans (14.9), on remplace la sommation par l'intégration sur E_f, on obtient

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathscr{H}_{\text{int}} | i \rangle|^2 \rho(E_f), \quad E_i = E_f. \tag{14.9a}$$

En particulier, lorsque le système passe de l'état $|i\rangle = |n_{\mathbf{Q}\rho}, \nu_{\mathbf{Q}\alpha}\rangle$ à l'état $|f\rangle = |n_{\mathbf{Q}\rho} - 1, \nu_{\mathbf{Q}\alpha} + 1\rangle$, émettant un phonon de fréquence ω (dans l'unité d'angle solide axée sur la direction des impulsions), on obtient $\rho(E_f) = \frac{\omega^2 V}{\hbar (2\pi v)^3}$. Par conséquent, la probabilité de cette transition dans l'unité de temps est

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar v^3 \varepsilon} |\mathbf{e}_\rho(\mathbf{Q})\, \mathbf{d}^{(\alpha)}(\mathbf{Q})|^2 n_{\mathbf{Q}\rho} (\nu_{\mathbf{Q}\alpha} + 1),$$

où $\nu_{\mathbf{Q}\alpha}$ et $n_{\mathbf{Q}\rho}$ sont les nombres de phonons et de photons dans l'état initial et v la vitesse du phonon.

Cette expression ne décrit l'absorption de la lumière par le cristal que dans le cas où par suite de l'interaction avec tous les autres degrés de liberté vibrationnels du cristal, l'énergie de la

vibration optique se répartit entre tous ces degrés de liberté pendant un temps de beaucoup inférieur au temps nécessaire pour le processus inverse de transformation du phonon optique en photon.

14.1. Diffusion de la lumière sur des polaritons correspondant aux vibrations optiques des ions. Le déplacement des ions hors de leur position d'équilibre peut modifier la polarisabilité de la maille élémentaire du cristal. Pour la branche de vibration α, cette variation est égale à

$$\Delta\alpha_{lj}(\mathbf{n}) = \sum_{\rho,\, i} B_{lj;\, i}(\rho)\, \xi_i^{(\alpha)}(\mathbf{n}, \rho). \qquad (14.10)$$

Comme la polarisabilité α_{lj} est un tenseur symétrique d'ordre deux, (14.10) est différent de zéro seulement pour les branches vibratoires correspondant aux représentations irréductibles selon lesquelles se transforment les coordonnées cartésiennes x, y, z et en particulier pour les branches vibratoires totalement symétriques. Pour des cristaux de groupe ponctuel C_{2h} et D_2, la polarisabilité doit varier pour des vibrations de représentations irréductibles A_g, B_g et A_1, B_1, B_2, B_3 (voir Tableaux 5 et 6). Ces vibrations sont appelées actives dans le spectre Raman, parce qu'elles apparaissent en diffusion Raman. Dans les cristaux présentant un centre de symétrie, les vibrations actives dans le spectre Raman sont inactives en infrarouge et réciproquement. Dans les cristaux qui n'ont pas de centre de symétrie, il peut y avoir des vibrations actives tant en Raman qu'en infrarouge.

Dans un champ électrique la polarisabilité (14.10) fait apparaître un moment électrique supplémentaire

$$\Delta P_l(\mathbf{n}) = \sum_j \Delta\alpha_{lj}(\mathbf{n})\, E_j(\mathbf{n}).$$

C'est pourquoi l'interaction des vibrations modifiant la polarisabilité du cristal avec le champ électrique des photons dans le cristal est donnée par l'expression quadratique par rapport à ce champ

$$-\sum_{l,\,\mathbf{n}} E_l(\mathbf{n})\, \Delta P_l(\mathbf{n}) = -\sum_{\mathbf{n},\, l,\, j} E_l(\mathbf{n})\, \Delta\alpha_{lj}^{(\mathbf{n})} E_j(\mathbf{n}). \qquad (14.11)$$

En remplaçant dans cette expression les intensités de champ électrique par les opérateurs (14.7) et les déplacements définis dans (14.10) par les opérateurs (14.2) nous obtenons l'opérateur d'interaction du champ électromagnétique et de la branche vibratoire α dans la représentation des nombres de remplissage. Cette interaction détermine la diffusion Raman des photons dans le milieu (ou des polaritons de fréquence $\omega_{\mathbf{Q}}$) :

$$\mathscr{H}_{\text{int}}^{(\alpha)} = \sum_{\substack{\rho,\,\rho' \\ \mathbf{Q},\,\mathbf{Q}'}} D_{\alpha\rho\rho'}(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}')\, (b_{-\mathbf{k},\,\alpha} + b_{\mathbf{k}\alpha}^{+})\, (a_{\mathbf{Q}\rho} - a_{-\mathbf{Q},\,\rho}^{+})\, (a_{\mathbf{Q}'\rho'} - a_{-\mathbf{Q}',\,\rho'}^{+}), \qquad (14.12)$$

où

$$D_{\alpha\rho\rho'}(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}') = \sum_{l, j, i, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^3\omega_{\mathbf{Q}}\omega_{\mathbf{Q}'}}{m_\alpha \Omega_\alpha(\mathbf{k})}}\, B_{lj;\, i}(\alpha)\, e_{\rho l}(\mathbf{Q})\, e_{\rho' j}(\mathbf{Q}')\, e^{(\alpha)}_{\alpha i}(\mathbf{k}),$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{Q} - \mathbf{Q}'.$$

On étudie habituellement la diffusion Raman lorsque $\omega_{\mathbf{Q}}, \omega_{\mathbf{Q}'} \gg \gg \Omega_\alpha(\mathbf{k})$. Dans ces conditions les termes de l'opérateur (14.12) vérifiant la loi de conservation de l'énergie ne contiendront que les produits des opérateurs

$$b^+_{\mathbf{Q}-\mathbf{Q}',\,\alpha} a^+_{\mathbf{Q}'\rho'} a_{\mathbf{Q}\rho}, \qquad a^+_{\mathbf{Q}'\rho'} a_{\mathbf{Q}\rho} b_{\mathbf{Q}'-\mathbf{Q},\,\alpha}.$$

Ces produits représentent les processus de diffusion de photons avec émission d'un phonon (*composante Stokes*) et de diffusion de photons avec absorption d'un phonon (*composante anti-Stokes*). Ces processus se laissent illustrer par le graphique de la figure 17, *b*.

Le premier processus correspondant à l'opérateur

$$D_{\alpha\rho\rho'}(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}')\, b^+_{\mathbf{Q}-\mathbf{Q}',\,\alpha} a^+_{\mathbf{Q}'\rho'} a_{\mathbf{Q}\rho} \qquad (14.13)$$

peut être considéré comme la désintégration d'un photon dans le cristal en un phonon et un photon de lumière diffusée.

Nous avons montré dans les paragraphes 12, 13 que, dans les cristaux ioniques, les vibrations transversales des ions étaient continuellement liées à un champ électromagnétique de même fréquence. C'est pourquoi les excitations élémentaires de vecteur d'onde donné ne sont pas véritablement des phonons, mais des polaritons. Dans les études d'absorption et de réflexion de la lumière par les cristaux dans le domaine des fréquences infrarouges correspondant aux vibrations des ions on observe une bande d'absorption à la fréquence Ω_t ; les polaritons ne se manifestent que dans le fait qu'il y a réflexion totale de la lumière pour les fréquences correspondant à la « fente » du spectre polaritonique. Toutefois les limites de cette « fente » sont déterminées par les fréquences Ω_t et Ω_l caractérisant les vibrations ioniques transversales et longitudinales en l'absence d'interactions retardées. Le pôle de la permittivité du cristal, caractérisant la position de la bande d'absorption résonante et la courbe de dispersion de l'indice de réfraction se situe également aux fréquences $\omega = \Omega_t$.

Lorsqu'une onde lumineuse de fréquence ω correspondant à la fréquence d'absorption de l'infrarouge ($\omega = \Omega_t$) tombe sur le cristal, elle donne naissance à l'intérieur du cristal à une onde spatialement inhomogène (amortie), ne correspondant à aucune valeur bien définie du vecteur d'onde.

Lors de la diffusion Raman de la lumière, la variation de fréquence des photons est liée au transfert d'une partie de leur énergie aux excitations élémentaires. Dans les cristaux ioniques, ces exci-

tations sont des polaritons. La désintégration du photon incident donne alors naissance à un polariton et à un photon diffusé. Si ω_Q, ω_{Q_1}, $\mathbf{Q}$, $\mathbf{Q}_1$ sont les fréquences et les vecteurs d'onde des photons incident et diffusé, $\Omega(\mathbf{k})$ et $\mathbf{k}$ sont la fréquence et le vecteur d'onde du polariton, alors les égalités

$$\omega_Q = \omega_{Q_1} + \Omega(\mathbf{k}), \tag{14.14}$$

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_1 + \mathbf{k} \tag{14.15}$$

représentent pour la diffusion Raman les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Soit θ l'angle de diffusion. Il résulte de (14.15)

$$\mathbf{k}^2 = \mathbf{Q}^2 + \mathbf{Q}_1^2 - 2QQ_1 \cos\theta, \tag{14.16}$$

où

$$Q = n(\omega_Q)\frac{\omega_Q}{c}, \quad Q_1 = n(\omega_{Q_1})\frac{\omega_{Q_1}}{c}.$$

$n(\omega)$ est l'indice de réfraction pour des photons de fréquence ω. Pour une diffusion sous de petits angles, (14.16) devient

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_1)^2 + \theta^2 QQ_1.$$

Comme $\omega_Q \gg \Omega$, on peut poser $|Q - Q_1| = \Omega\left|\left(\frac{\partial Q}{\partial\omega}\right)_{\omega_Q}\right|$, $QQ_1 \approx$ $\approx Q^2 = n^2(\omega_Q)\frac{\omega_Q^2}{c^2}$ et on obtient l'égalité

$$\mathbf{k}^2 = \Omega^2\left(\frac{\partial Q}{\partial\omega}\right)_{\omega_Q} + \theta^2 n^2(\omega_Q)\frac{\omega_Q^2}{c^2} \tag{14.16a}$$

reliant, pour chaque angle de diffusion, le vecteur $\mathbf{k}$ et la fréquence Ω.

Les polaritons ne diffèrent sensiblement des phonons et des photons de même fréquence que pour des vecteurs d'onde $k \approx k_0 \equiv$ $\equiv \frac{1}{c}\Omega_t n(\Omega_t)$. La branche inférieure des polaritons pour $k \ll k_0$ coïncide avec les photons, et pour $k \gg k_0$, avec les phonons des vibrations transversales (si l'on ne tient pas compte des interactions retardées). Lorsque $\omega_Q \gg \Omega_t$, l'inégalité $Q \approx Q_1 \gg k_0$ est satisfaite. Habituellement, dans les expériences de diffusion Raman, on observe les photons diffusés sous un angle de 90°. Dans ce cas, d'après (14.15) $k = \sqrt{2}Q \gg k_0$, c'est-à-dire dans le processus de diffusion interviennent des polaritons de fréquence Ω_t, pratiquement indiscernables des phonons.

Pour de petits angles de diffusion ($<10°$), k se rapproche de k_0, et la diffusion fait intervenir des polaritons de fréquence inférieure à Ω_t. Au fur et à mesure que l'angle de diffusion diminue, la valeur de k et la fréquence des polaritons diminuent. Lorsque $k \ll k_0$, les polaritons coïncident pratiquement avec des photons de grande lon-

gueur d'onde. On peut alors considérer la diffusion Raman comme une diffusion de photons de grandes fréquences sur des photons de fréquences petites. Une telle diffusion est liée à la non-linéarité des interactions (14.11) par rapport au champ.

Cette diffusion sur des polaritons de fréquence infrarouge ne peut être observée que pour les cristaux ne possédant pas de centre d'inversion. Les branches actives simultanément en infrarouge et

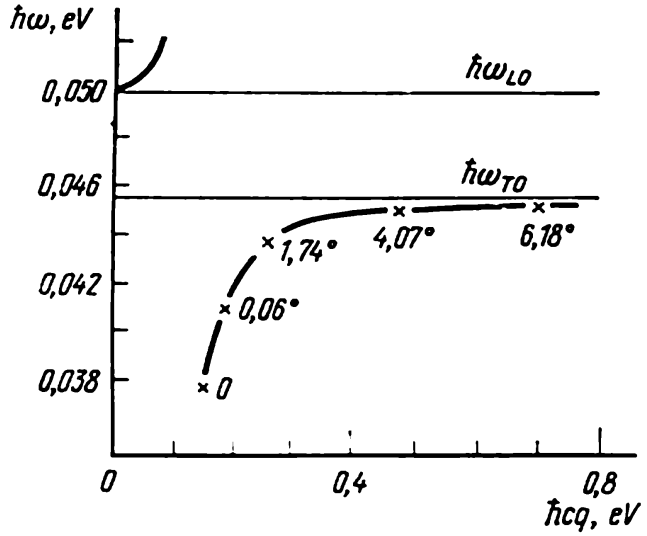


Fig. 18. Branches polaritoniques du cristal de GaP.

Les croix indiquent les fréquences expérimentales mesurées par Henry et Hopfield [10] en diffusion Raman sous de petits angles.

en Raman prennent part au processus de diffusion. Si la vibration est active dans le spectre infrarouge, elle est caractérisée par une variation du moment dipolaire électrique de la maille élémentaire du cristal. Dans ce cas seulement le couplage avec le champ est suffisant pour que le polariton formé diffère sensiblement d'un phonon dans un certain domaine de valeurs du vecteur d'onde. C'est pourquoi lorsque cette vibration est active à la fois en infrarouge et en Raman, on peut observer un effet polaritonique pour de faibles angles de diffusion.

Quelques branches de vibration de cristaux piézoélectriques présentent cette activité simultanée en Raman et en infrarouge. Les premières observations de diffusion Raman sur des polaritons ont été obtenues dans les travaux de Henry et Hopfield [10] en 1965. Les cristaux (GaP) étudiés, soumis à un rayonnement laser ($\lambda = 6328$ Å), sont cubiques et n'ont pas de centre d'inversion. Ils présentent deux ions dans chaque maille élémentaire et une branche de phonons optiques transversaux. On mesure la fréquence de la lumière diffusée en fonction de l'angle de diffusion (de 5 à 0°). Ceci correspond à la variation d'énergie du polariton lorsque son vecteur

d'onde diminue. La figure 18 illustre les résultats obtenus. La courbe continue correspond au spectre théorique des polaritons sans amortissement. Les croix indiquent la perte d'énergie des photons diffusés sous différents angles (à l'intérieur du cristal).

Des résultats analogues ont été obtenus pour des cristaux de ZnO [11] et pour des cristaux de quartz α [12]. Ce dernier cristal possède 9 ions dans la maille élémentaire et 8 branches optiques transversales (doublement dégénérées) de phonons actives à la fois en infrarouge et en Raman. Ils découvrirent que les polaritons associés aux phonons de fréquence 1072 cm^{-1} présentaient une variation de fréquence de 1072 cm^{-1} à 820 cm^{-1} pour une diminution de l'angle de diffusion de 90° à 0°. Le Tableau 7 montre les fréquences des polaritons obtenues dans ce travail, pour différents angles de diffusion à l'intérieur du cristal. Sterin et coll. [13 à 15] ont étudié les spectres de diffusion Raman sur des polaritons dans les cristaux de $LiNbO_3$ et $Ba_2NaNb_5O_{15}$.

La probabilité de diffusion Raman sous l'angle θ dans une seconde peut être calculée d'après la formule

$$\frac{dw(\theta)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,\,\rho} |\langle f | \mathscr{H} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i), \qquad (14.17)$$

où l'opérateur $\mathscr{H}$ est défini par l'expression (14.12):

$$|i\rangle = |O_{Q_1\rho_1},\ O_{k\alpha},\ 1_{Q\rho}\rangle,$$
$$|f\rangle = |1_{Q_1\rho_1},\ 1_{k\alpha},\ O_{Q\rho}\rangle,$$
$$E_f = \hbar(\omega_{Q_1} + \Omega(\mathbf{k})), \quad E_i = \hbar\omega_Q.$$

La sommation dans (14.17) s'étend aux deux polarisations ρ et à tous les états finis du photon diffusé (sous un angle θ par rapport à la direction du photon incident). Si l'on remplace dans (14.17) la somme par l'intégrale sur les vecteurs d'onde du photon diffusé, compte tenu de (14.12), on obtient

$$\frac{dw(\mathbf{Q})}{dt} = \frac{V}{(2\pi)^2\hbar} \int |D_{\alpha\rho\rho_1}(\mathbf{Q}, \mathbf{Q}_1)|^2 \delta(E_f - E_i)\, Q_1^2\, dQ_1.$$

Tableau 7

Fréquences des polaritons dans le quartz α mesurées en diffusion Raman

Angle de diffusion, degrés	Fréquence, cm^{-1}	Angle de diffusion, degrés	Fréquence, cm^{-1}	Angle de diffusion, degrés	Fréquence, cm^{-1}
90	1072	3,6	978	90	450
9,6	1042	3,0	966	4,8	443
7,2	1031	2,4	940	2,4	430
6,0	1034	1,8	928	1,2	407
4,8	1004	1,2	909		

Pour calculer cette intégrale il convient d'utiliser l'égalité

$$\delta(E_f - E_i) = \sum_i \frac{\delta(Q_1 - Q_1^i)}{\left(\frac{\partial E_f}{\partial Q_1}\right)_{Q_1 = Q_1^i}},$$

où Q_1^i sont les racines de l'équation $E_f - E_i = 0$ pour un angle θ fixé.

On étudie habituellement la diffusion Raman pour des fréquences et des vecteurs d'onde réels. Alors, d'après (14.14) et (14.15), $\Omega(\mathbf{k})$ et $\mathbf{k}$ pour les polaritons sont des grandeurs réelles. Cependant, dans les cristaux réels, les polaritons de vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ réels présentent toujours un amortissement. La permittivité liée à ces polaritons est

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Omega_t^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\Omega_t^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma}. \tag{14.18}$$

Par exemple, en étudiant la réflexion infrarouge du cristal $LiNbO_3$ on a trouvé

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 2{,}55, \quad \Omega_t = 628 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \Gamma = 34 \text{ cm}^{-1}. \tag{14.19}$$

Dans les travaux [16, 17], pour déterminer les lois de dispersion des polaritons, on propose d'utiliser l'équation

$$\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2} = \operatorname{Re}\varepsilon(\omega), \tag{14.20}$$

où $\varepsilon(\omega)$ est défini par (14.18). Pour construire la courbe de dispersion correspondante, on a utilisé les valeurs (14.19) des paramètres. Cette courbe présentait la particularité de « retomber » sur de faibles valeurs de k à partir de $k_0 = 2200$ cm^{-1}. Plus Γ est grand, plus faible est la valeur k_0. Les valeurs expérimentales obtenues dans [18] pour l'énergie des polaritons par diffusion des photons sous de petits angles concordent avec la courbe de dispersion des polaritons obtenue en résolvant l'équation (13.46) sans tenir compte de l'amortissement des polaritons $\Gamma = 0$.

Il n'y a aucun argument théorique pour justifier l'emploi de l'équation (14.20) ou de l'équation

$$\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2} = \frac{1}{2}\left\{\operatorname{Re}\varepsilon(\omega) + \sqrt{[\operatorname{Re}\varepsilon(\omega)]^2 + [\operatorname{Im}\varepsilon(\omega)]^2}\right\}$$

proposée dans [18]. Pour un polariton amorti, chaque niveau d'énergie $\Omega(\mathbf{k})$ pour $\mathbf{k}$ fixe réel, déterminé par l'équation (13.46), devient quasi stationnaire. Ce niveau est alors caractérisé par une durée de vie déterminée ou une largeur Γ.

La théorie de la diffusion Raman de la lumière sur des polaritons amortis a été développée par Burstein, Ushioda, Pinzuk [19], Benson et Mills [16], Agranovitch et Ginsburg [20]. Dans ces travaux mal-

heureusement, lors du calcul de la densité d'états finals (ou de la grandeur qui lui est équivalente), on n'a pas tenu compte de la vitesse de groupe des polaritons. C'est pourquoi les expressions obtenues ont un domaine d'application limité (voir plus bas).

Un calcul rigoureux des effets d'amortissement compte tenu de la vitesse de groupe des polaritons a été réalisé par Strizhevskii et collaborateurs [21 à 26] sur la base de la théorie phénoménologique et microscopique. Les auteurs de ces travaux ont montré que, pour une vibration phononique isolée de fréquence $\omega_f - i\Gamma/2$, la position du maximum d'intensité diffusée correspondait à la courbe de dispersion des polaritons en l'absence d'amortissement. L'influence de l'amortissement se fait sentir sur l'élargissement du maximum. La section efficace des photons diffusés (intégrée sur la fréquence, dans l'unité d'angle solide dirigé suivant l'angle de diffusion θ) ne dépend pas de l'amortissement. On peut la représenter approximativement par le produit de deux facteurs

$$\sigma(\theta) \equiv \int \sigma(\theta, \omega)\, d\omega = \sigma_0(\theta)\, M(\theta), \tag{14.21}$$

où

$$\sigma_0(\theta) = \frac{\xi_p F v_p \sigma_f}{c\sqrt{\varepsilon_p}} \left[A + \frac{1}{1-\xi_p^2}\right]^2, \tag{14.22}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{F}{1-\xi_p^2}, \qquad \xi \equiv \omega/\omega_f,$$

$$M(\theta) = \left[1 - \frac{v_p}{v_s}\cos\psi_p\right]^{-1}. \tag{14.23}$$

Dans ces expressions $\varepsilon(\omega)$ représente la permittivité dans le domaine de fréquences polaritoniques (sans tenir compte de l'amortissement); ε_∞ la limite, pour de grandes fréquences de $\varepsilon(\omega)$; F la force d'oscillateur de la vibration phononique; l'indice p signifie que la grandeur correspondante est choisie pour la valeur de la fréquence $\omega = \omega_p(\theta)$ correspondant au centre de la raie de diffusion; v_p et v_s sont les vitesses de groupe des polaritons et des phonons; ψ_p est l'angle entre les vecteurs d'onde du polariton $\mathbf{k}_p$ et du phonon $\mathbf{k}_s$; A est un paramètre lié à la déformation du nuage électronique [25]. La fréquence $\omega_p(\theta)$ est racine de l'équation

$$c^2 |\mathbf{k}_l - \mathbf{k}_s| - \omega^2 \varepsilon(\omega) = 0;$$

$\mathbf{k}_l$ est le vecteur d'onde du rayonnement excitateur.

Les résultats obtenus dans [16 à 20] répondent à une approximation selon laquelle $v_p \to 0$ et $M = 1$. La nécessité d'introduire le facteur M, qui tient compte de la vitesse de groupe des polaritons, est mentionnée aussi dans le travail de Klimontovitch et Emélianov [27].

Dans certains cristaux, il existe une valeur ψ_0 (correspondant à un angle de diffusion θ_0) vérifiant

$$v_s = v_p \cos \psi_0, \qquad M \to \infty.$$

Au voisinage de l'angle de diffusion critique, l'expression approchée (14.21) perd son sens. Pour obtenir dans ce cas la valeur exacte de $\sigma(\theta)$, il convient d'intégrer avec plus de précision le contour de diffusion. Cette intégration est effectuée dans [26, 28].

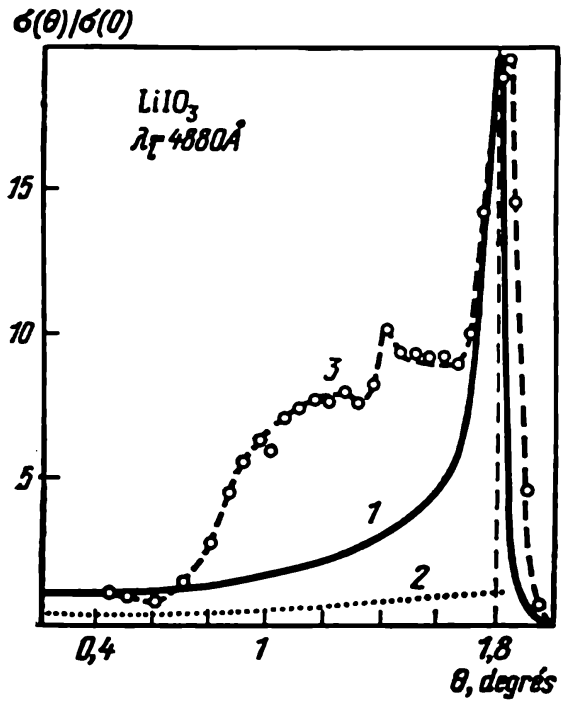


Fig. 19. Section efficace de diffusion Raman d'une lumière de longueur d'onde $\lambda = 4880$ Å dans le cristal de $LiIO_3$.

La courbe *1* correspond aux calculs de Strizhevskii et de ses collaborateurs [26]. La courbe en pointillé *2* correspond aux calculs lorsque l'on ne tient pas compte de la vitesse de groupe des polaritons. Les points situés sur la courbe *3* sont des valeurs expérimentales.

La figure 19 met en évidence le rôle joué par la vitesse de groupe des polaritons. La courbe pleine *1* correspond au calcul de Strizhevskii et Jashkir [26] de la section efficace de diffusion d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_l = 4880$ Å sur la branche polaritonique supérieure du cristal de $LiIO_3$. La courbe en pointillé *2* correspond à la valeur obtenue théoriquement lorsque $v_p = 0$. Les points sur la courbe *3* correspondent aux valeurs expérimentales de la section de diffusion.

§ 15. Détermination du spectre des vibrations de réseau en utilisant la diffusion des neutrons

Ces derniers temps, la diffusion des neutrons lents (d'énergie inférieure à 0,025 eV) a été souvent utilisée pour étudier les vibrations des atomes dans les solides. La longueur d'onde de ces neutrons est inférieure à $2 \cdot 10^{-8}$ cm ; elle est comparable aux distances interatomiques dans le solide ($\sim 10^{-8}$ cm). Dans le processus de diffusion on observe donc des effets interférentiels répondant aux accords de phase entre les diffusions des neutrons sur différents noyaux. Les interférences sont particulièrement importantes dans des cristaux de noyaux mono-isotopiques, n'ayant pas de spin.

Si le cristal contient des noyaux d'autres isotopes, ou des noyaux à spin différent de zéro, une partie de la diffusion sera incohérente (*incohérence isotopique* ou *incohérence de spin*).

Dans ce paragraphe nous développons les bases théoriques de la diffusion cohérente sur des cristaux mono-isotopiques à un noyau par maille élémentaire. Une théorie plus complète est développée dans les articles [29, 30] et la monographie [31].

L'opérateur d'interaction d'un neutron lent de masse μ avec un cristal constitué d'atomes d'un seul isotope de spin nul est

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu} \sum_{\mathbf{n}}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{n}}), \tag{15.1}$$

où A est l'amplitude de diffusion du neutron lent sur le noyau;

$$\mathbf{R}_{\mathbf{n}} = \mathbf{n} + \xi_{\mathbf{n}}$$

est le rayon vecteur définissant la position du noyau au voisinage du nœud $\mathbf{n}$ du réseau;

$$\xi_{\mathbf{n}} = \sum_{s,\,\mathbf{q}}' \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\Omega_s(\mathbf{q})}}\, \mathbf{e}_s(\mathbf{q}) \left[b_{\mathbf{q}s} e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} + b^+_{\mathbf{q}s} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}}\right] \tag{15.2}$$

est l'opérateur déplacement du noyau d'atome par rapport au nœud $\mathbf{n}$ du réseau.

La diffusion cohérente des neutrons sur le cristal peut être soit élastique, soit inélastique. Désignons les états initial et final du neutron par les ondes planes

$$\varphi_a(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_a\mathbf{r}}, \quad \varphi_b(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_b\mathbf{r}}, \tag{15.3}$$

normalisées pour un neutron dans l'unité de volume. Lorsque la diffusion est élastique, l'énergie du neutron ne change pas, c'est-à-dire

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(\mathbf{k}_b^2 - \mathbf{k}_a^2) = 0. \tag{15.4}$$

Lorsque la diffusion est inélastique, un ou plusieurs phonons apparaissent ou disparaissent. C'est pourquoi l'énergie du neutron varie conformément à la loi de conservation de l'énergie. Par exemple, si le neutron absorbe un phonon, on doit avoir

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(\mathbf{k}_b^2 - \mathbf{k}_a^2) = \hbar\Omega_s(\mathbf{q})_s \quad \mathbf{k}_b = \mathbf{k}_a + \mathbf{q}, \tag{15.5}$$

et s'il y a émission d'un phonon

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(\mathbf{k}_a^2 - \mathbf{k}_b^2) = \hbar\Omega_s(\mathbf{q})_s \quad \mathbf{k}_b = \mathbf{k}_a - \mathbf{q}. \tag{15.5a}$$

Les états initial $|\,a\rangle$ et final $|\,b\rangle$ du système constitué en première approximation d'un neutron et du cristal peuvent être représentés par

$$|\,a\rangle = \varphi_a(\mathbf{r}) \prod_{s,\,\mathbf{q}} |\,\nu_{s\mathbf{q}}\rangle, \quad |\,b\rangle = \varphi_b(\mathbf{r}) \prod_{s,\,\mathbf{q}} |\,\nu'_{s\mathbf{q}}\rangle. \tag{15.6}$$

où $|\nu_{sq}\rangle$ est la fonction d'onde de l'état vibratoire contenant ν_{sq} phonons de vecteur d'onde q sur la branche *s*.

Dans l'approximation de Born, la probabilité de transition entre ces deux états, par unité de temps, est définie par l'opérateur de perturbation (loi d'or de Fermi)

$$\frac{dw_{ba}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\langle b|\hat{V}|a\rangle|^2}\, d\rho, \tag{15.7}$$

où $d\rho = \frac{\mu k_b}{8\pi^3\hbar^2}$ est la densité du nombre d'états finaux par unité d'angle solide de diffusion du neutron. Le trait au-dessus de l'élément matriciel indique que l'on a pris la valeur moyenne sur tous les états initiaux possibles des vibrations de réseau. En divisant dw_{ba}/dt par la densité de flux des particules incidentes $\hbar\mathbf{k}_a/\mu$, on obtient la section efficace différentielle de diffusion dans l'unité d'angle solide.

Lorsque la diffusion est élastique, l'état vibratoire du réseau ne change pas, si bien que l'élément matriciel de (15.7) devient

$$\langle b|\hat{V}|a\rangle = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}} \langle \Phi_a | e^{i\mathbf{Q}\xi_{\mathbf{n}}} | \Phi_a \rangle, \tag{15.8}$$

où

$$\Phi_a = \prod_{s,\,\mathbf{q}} |\nu_{s\mathbf{q}}\rangle, \qquad \mathbf{Q} \equiv \mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b. \tag{15.9}$$

Si l'on utilise l'égalité (voir compléments mathématiques dans [32])

$$\langle \nu_s | e^{\alpha b_s + \beta b_s^+} | \nu_s \rangle = \exp\left[-\alpha\beta\left(\frac{1}{2} + \nu_s\right)\right],$$

résultant de l'identité opératorielle

$$\exp\{\alpha b_s + \beta b_s^+\} = \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\beta\right) \exp(\beta b_s^+) \exp(\alpha b_s),$$

on peut, après substitution de (15.2) et (15.9), transformer l'élément matriciel de (15.8):

$$\overline{|\langle \Phi_a | e^{i\mathbf{Q}\xi_{\mathbf{n}}} | \Phi_a \rangle|^2} = \exp(-2W), \tag{15.10}$$

où

$$W = \sum_{s,\,\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2} + \bar{\nu}_{s\mathbf{q}}\right) (\mathbf{e}_s(\mathbf{q})\,\mathbf{Q})^2 \frac{\hbar}{2NM\Omega_s(\mathbf{q})},$$
$$\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} = \left[\exp\frac{\hbar\nu_{s\mathbf{q}}}{kT} - 1\right]^{-1}. \tag{15.11}$$

Compte tenu de (15.10) nous obtenons

$$\overline{|\langle b|\hat{V}|a\rangle|^2} = \left|\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu}\right|^2 e^{-2W} \left|\sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}}\right|^2. \tag{15.12}$$

Lorsque $N \to \infty$, on a l'égalité

$$\left| \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}} \right|^2 = \frac{(2\pi)^3 N}{V} \delta(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a + \mathbf{g}), \tag{15.13}$$

où g est un vecteur du réseau réciproque défini par (3.1).

Substituant (15.12) dans (15.7), compte tenu de (15.13), nous obtenons l'expression finale

$$\frac{dw_{ba}}{dt} = \frac{\hbar k_b N}{\mu V} |A|^2 e^{-2W} \delta(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a + \mathbf{g}). \tag{15.14}$$

Le multiplicateur exp (—2W) est appelé *facteur de Debye-Waller*. Il dépend de la température et de la composition du cristal. Il est responsable de l'affaiblissement de la diffusion cohérente élastique pour tous les angles de diffusion $\theta \neq 0$. La grandeur W augmente lorsque l'angle de diffusion, l'énergie du neutron ou la température du cristal augmentent. Au voisinage de la température de Debye (voir § 10), $W \sim \mu/M$, où M est la masse du noyau diffusant. Par conséquent, pour les atomes lourds, exp (—2W) ~ 1 et le déplacement du noyau hors de sa position d'équilibre n'influence pratiquement pas l'intensité de la diffusion cohérente.

La fonction (15.14) a des maximums étroits pour des directions des vecteurs d'onde satisfaisant aux conditions de Bragg

$$\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a = \mathbf{g}, \quad |\mathbf{k}_b| = |\mathbf{k}_a|. \tag{15.15}$$

Les conditions de Bragg sont toujours remplies pour une diffusion en avant ($\mathbf{g} = 0$). Comme on entend par diffusion une déviation des neutrons par rapport à leur direction initiale on doit exclure le cas $\mathbf{g} = 0$. Pour des cristaux de dimension finie, il convient de remplacer dans (15.14) les fonctions delta par des fonctions dont la largeur au voisinage du maximum est finie. L'ordre de grandeur de cette largeur est donné par $(k_a L)^{-2}$, où L est la dimension linéaire moyenne du cristal.

On peut écrire aussi la condition de Bragg (15.15) sous la forme

$$\sin\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}\left|\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{k}}\right| \quad \text{ou} \quad 2d \sin\frac{\theta}{2} = \lambda, \tag{15.16}$$

où θ est l'angle de diffusion, $d = 2\pi/|\mathbf{g}|$ est la distance entre plans de Bragg. Seules les valeurs de $|\mathbf{g}|$ vérifiant les inégalités

$$|\mathbf{g}| < 2|\mathbf{k}| \text{ ou } \lambda \leqslant 2d$$

contribuent à la diffusion. Les neutrons dont la longueur d'onde dépasse le double de la distance interréticulaire traversent le cristal sans être diffusés. On utilise cette propriété pour confectionner des filtres éliminant dans le faisceau de neutrons le domaine spectral des faibles longueurs d'onde. On emploie pour cela des cristaux lamellaires absorbant faiblement les neutrons et donnant lieu à une diffu-

sion cohérente: l'oxyde de béryllium ($d = 4{,}4$ Å) et le graphite ($d = 6{,}7$ Å).

Lors de la diffusion inélastique d'un neutron avec absorption d'un phonon, en plus de la loi de conservation de l'énergie (15.5) on a la loi de conservation des impulsions

$$\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a = \mathbf{g} + \mathbf{q}. \tag{15.17}$$

Si, à partir d'une diffusion cohérente multiphononique, on arrive à sélectionner expérimentalement la diffusion sur un phonon, en mesurant l'énergie diffusée pour différents angles de diffusion, on peut définir la courbe de dispersion $\Omega_s(\mathbf{q})$ (à l'aide des relations (15.5) et (15.5a)).

En utilisant (15.17), ainsi que la condition de périodicité des fréquences phononiques $\Omega_s(\mathbf{q}) = \Omega_s(\mathbf{q} + \mathbf{g})$, on peut transformer (15.5) de la manière suivante:

$$(\mathbf{k}_b^2 - \mathbf{k}_a^2) = \frac{2\mu}{\hbar}\Omega_s(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a). \tag{15.18}$$

Pour un vecteur initial donné $\mathbf{k}_a$, pour chaque branche vibratoire s, l'équation (15.18) définit dans l'espace $\mathbf{k}$ une surface S_s appelée *surface de diffusion* [33]. Lors de la diffusion de neutrons avec émission d'un phonon, l'équation (15.18) devient

$$(\mathbf{k}_a^2 - \mathbf{k}_b^2) = \frac{2\mu}{\hbar}\Omega_s(\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b). \tag{15.19}$$

Cette équation n'a pas de solution si $|\mathbf{k}_a|$ est inférieur à une valeur critique $\mathbf{k}_1$. D'après (15.17) $\mathbf{k}_1$ doit vérifier l'inégalité

$$|\mathbf{k}_1| \leqslant \pi |\mathbf{g}_0|,$$

où $\mathbf{g}_0$ est le plus petit vecteur du réseau réciproque. La probabilité de diffusion d'un neutron avec émission ou absorption d'un phonon est proportionnelle à

$$\frac{1}{\Omega_s^2(q)} |(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a)\, \mathbf{e}_s(\mathbf{q})|^2.$$

La courbe de répartition des neutrons en fonction de l'énergie présente, par diffusion cohérente inélastique dans une direction donnée, trois maximums correspondant à la fréquence des phonons des trois branches de vibration.

Lorsque le réseau cristallin contient des noyaux isotopiques ou présentant un spin, ces noyaux étant disposés de manière désordonnée, la diffusion se produit en partie indépendamment sur chaque noyau (diffusion incohérente). Dans ce cas la loi de conservation des impulsions n'est pas vérifiée. L'énergie du neutron est indépendante de l'angle de diffusion. Parmi les éléments simples, le vanadium et l'hydrogène [34] présentent pratiquement une diffusion totalement

incohérente. Parmi les éléments métalliques, l'aluminium [35] donne une diffusion presque entièrement cohérente.

Si le moment magnétique du nuage électronique de l'atome n'est pas nul, l'interaction entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique de l'atome donne naissance à une diffusion complémentaire, appelée *diffusion magnétique*. L'étude de la diffusion magnétique des neutrons donne de pertinentes informations sur la structure magnétique de la matière.

CHAPITRE IV

ONDES DE PLASMA ET ONDES DE SPIN

§ 16. Ondes de plasma dans les solides

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les excitations élémentaires des solides dues au mouvement collectif d'atomes neutres, de molécules ou d'ions lourds. Les « phonons » sont les quanta relatifs à ces excitations élémentaires. Considérons maintenant les excitations élémentaires apparaissant dans les solides par suite du mouvement collectif des électrons par rapport aux ions lourds. Ces excitations élémentaires sont causées par les interactions coulombiennes entre les électrons et les ions positifs. Il leur correspond des ondes longitudinales appelées *ondes de plasma*. Les quanta des ondes de plasma sont appelés *plasmons*.

Dans les solides dont les électrons sont faiblement liés aux ions (métaux et semi-conducteurs), les vibrations de plasma ne présentent pas une fréquence très grande. Dans l'état fondamental, les électrons compensent totalement la charge positive des ions, et la maille élémentaire du cristal est neutre. Soit ν_0 le nombre moyen d'électrons dans cet état neutre, par unité de volume du cristal. Une variation du nombre ν d'électrons par rapport à la valeur moyenne ν_0 détruit la neutralité et donne naissance à des forces électriques qui tendent à rétablir l'équilibre. La densité électronique présente ainsi des oscillations par rapport à sa valeur moyenne ν_0.

La théorie la plus simple des oscillations de plasma dans les solides est due à Bohm et Pines [36 à 38]. Dans ces travaux et dans toute une série de travaux postérieurs, les ions positifs du solide sont remplacés par une charge positive répartie de manière homogène. La densité de charge positive est égale à la densité de charge électronique. Ce modèle porte le nom de « *gelée* ». Les électrons de valence et les électrons de conduction constituent un gaz électronique. Les vibrations longitudinales résultent d'une succession de compressions et de détentes de ce gaz électronique (par rapport à sa densité moyenne). La densité d'électrons dans le solide est de l'ordre de 10^{23} cm^{-3}, tandis que dans un plasma gazeux usuel elle est habituellement plus faible ($\sim 10^{12}$ cm^{-3}). Pour une densité d'électrons importante, l'énergie cinétique des électrons correspondant au « mouvement de zéro » est sensiblement supérieure à l'énergie d'agitation thermique. Cette dernière sera donc négligée.

Considérons des oscillations de plasma de grande longueur d'onde dans un cristal isotrope. Pour des oscillations de grande longueur d'onde, les électrons peuvent être assimilés à un milieu continu. La variation de la densité d'électrons par rapport à la valeur moyenne ν_0 est

$$\nu(\mathbf{r}, t) - \nu_0 = \nu_0 \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t), \tag{16.1}$$

où $\mathbf{R}(\mathbf{r}, t)$ est le vecteur de déplacement infiniment petit par rapport à la position d'équilibre du gaz électronique. Si e est l'unité de charge positive, la variation de la densité de charge est

$$\delta\rho = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0 = -e\nu_0 \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t). \tag{16.2}$$

Cette variation de densité électronique détruit la neutralité électrique. Le potentiel électrostatique $\varphi(\mathbf{r}, t)$ qui en résulte vérifie l'équation de Poisson

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}, t) = -4\pi\delta\rho \equiv 4\pi e\nu_0 \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t). \tag{16.3}$$

L'énergie potentielle liée au déplacement des électrons sera constituée de deux termes: le premier correspond à l'énergie potentielle élastique, le deuxième à l'énergie électrostatique

$$U = \frac{1}{2}\int [\gamma (\operatorname{div} \mathbf{R})^2 + \delta\rho\varphi]\, d\tau, \tag{16.4}$$

γ est le module d'élasticité du gaz électronique lorsque l'on ne tient pas compte des charges. Etudions seulement les déplacements longitudinaux, c'est-à-dire posons $\operatorname{rot} \mathbf{R} = 0$. Si m est la masse de l'électron, l'énergie cinétique du déplacement des électrons est

$$K = \frac{m\nu_0}{2}\int \dot{\mathbf{R}}^2(\mathbf{r}, t)\, d\tau. \tag{16.5}$$

Supposons que le cristal ait la forme d'un cube d'arête L et de volume $V = L^3$. Introduisons pour plus de commodité les conditions aux limites cycliques. Les fonctions d'onde

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{kr}), \tag{16.6}$$

où les composantes k_x parcourent les valeurs $\frac{2\pi l_x}{L}$ ($l_x = 0, \pm 1, \ldots$) et constituent alors un système de fonctions orthonormées complet. Développons les déplacements $\mathbf{R}(\mathbf{r}, t)$ suivant ce système de fonctions *)

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}(t)\, \mathbf{e}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{kr}). \tag{16.7}$$

*) Pour décrire les mouvements collectifs de grande longueur d'onde, dans (16.7) et dans les sommes suivantes, il convient de ne conserver que les termes correspondant à une valeur de $\mathbf{k}$ inférieure à une valeur critique $\mathbf{k}_c$ définie plus loin.

ici e (k) est le vecteur unitaire de polarisation longitudinale, qui vérifie les conditions

$$\mathbf{e}^2(\mathbf{k}) = 1, \quad \mathbf{e}(\mathbf{k}) = \mathbf{e}(-\mathbf{k}), \quad \mathbf{k} \parallel \mathbf{e}(\mathbf{k}).$$

Comme le déplacement est un vecteur réel on écrira :

$$A_{\mathbf{k}} = A^*_{-\mathbf{k}}.$$

De (16.7) il résulte

$$\operatorname{div} \mathbf{R} = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k}\mathbf{e}(\mathbf{k})) A_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \tag{16.8}$$

Développons le potentiel suivant le système de fonctions orthonormé (16.6) :

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(t) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \tag{16.9}$$

L'équation (16.3), compte tenu de (16.8), donne

$$\varphi_0 = 0, \quad \varphi_{\mathbf{k}} = -\frac{i4\pi e \nu_0}{\mathbf{k}^2} (\mathbf{k}\mathbf{e}(\mathbf{k})) A_{\mathbf{k}}, \quad \mathbf{k} \neq 0. \tag{16.10}$$

Compte tenu de (16.7) à (16.10) l'énergie potentielle (16.4) devient

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \{\mathbf{k}^2 \gamma + 4\pi e^2 \nu_0^2\} A_{\mathbf{k}} A_{-\mathbf{k}}. \tag{16.11}$$

L'énergie cinétique (16.5), après substitution de (16.7), devient

$$K = \frac{m\nu_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \dot{A}_{\mathbf{k}} \dot{A}_{-\mathbf{k}}. \tag{16.12}$$

(16.11) et (16.12) permettent de trouver l'équation

$$m\nu_0 \ddot{A}_{\mathbf{k}} + [\gamma \mathbf{k}^2 + 4\pi e^2 \nu_0^2] A_{\mathbf{k}} = 0.$$

Posons $\ddot{A}_{\mathbf{k}} = -\omega^2(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}}$. On obtient la loi de dispersion des oscillations de plasma dans le domaine des faibles vecteurs d'onde $\mathbf{k}$:

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega_p^2 + \frac{\gamma}{m\nu_0} \mathbf{k}^2, \tag{16.13}$$

où $\omega_p^2 \equiv 4\pi e^2 \nu_0 / m$ est le carré de la *fréquence de plasma.*

Lorsque $e \to 0$, les effets électrostatiques disparaissent et $\omega(k) \approx$ $\approx k \sqrt{\gamma / m\nu_0} = \omega_{ac}(\mathbf{k})$. La dépendance trouvée coïncide avec la loi de dispersion de la fréquence des ondes acoustiques se propageant dans un gaz à la vitesse $\sqrt{\gamma / m\nu_0}$. La valeur $\sqrt{\gamma / m\nu_0} \sim 5 \cdot 10^5$ cm/s, $k_{max} \approx 10^8$ cm^{-1}, donc $\omega_{ac} \approx 5 \cdot 10^{13}$ s^{-1}. Pour évaluer l'ordre de grandeur de la fréquence de plasma, remarquons que $\nu_0 \approx 10^{23}$ cm^{-3},

$m = 9 \cdot 10^{-28}$ g, et $e = 5 \cdot 10^{-10}$ unités CGS. On obtient alors

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 v_0}{m}} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1} \quad \text{ou} \quad \hbar\omega_p \approx 12 \text{ eV}.$$

Par conséquent $\omega_p \gg \omega_{ac}$, et la dispersion des ondes de plasma est très faible. La variation relative de $\omega(\mathbf{k})$ dans les limites de la première zone de Brillouin est inférieure à 10^{-3}.

Pour trouver l'impulsion généralisée conjuguée de la coordonnée généralisée $A_{\mathbf{k}}$, on applique la loi générale

$$P_{\mathbf{k}} = \frac{\partial (K - U)}{\partial \dot{A}_{\mathbf{k}}} = m v_0 \dot{A}_{-\mathbf{k}}.$$

La fonction classique de Hamilton des oscillations de plasma s'exprime donc en fonction des coordonnées et des impulsions généralisées:

$$\mathscr{E}(P, A) = \frac{1}{m v_0} \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} P_{-\mathbf{k}} + m v_0 \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}^2 A_{\mathbf{k}} A_{-\mathbf{k}}. \qquad (16.14)$$

Le passage à l'opérateur de Hamilton H dans la représentation du nombre de remplissage des plasmons correspond à la transformation des grandeurs de (16.14) par les opérateurs associés

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}} \to \hat{A}_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2 m v_0 \omega_{\mathbf{k}}}} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+), \\ P_{\mathbf{k}} \to \hat{P}_{\mathbf{k}} &= i \sqrt{\hbar \omega_{\mathbf{k}} v_0 m / 2} \, (a_{\mathbf{k}}^+ - a_{-\mathbf{k}}), \end{aligned} \qquad (16.15)$$

où $a_{\mathbf{k}}^+$ et $a_{\mathbf{k}}$ sont les opérateurs de Bose de création et d'annihilation des plasmons de vecteur d'onde $\mathbf{k}$. On obtient ainsi

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}) + 1/2). \qquad (16.16)$$

Les états stationnaires du cristal sont représentés par des fonctions du nombre de remplissage des plasmons $n_{\mathbf{k}}$. L'état du vide est caractérisé par la fonction $|0\rangle$. Dans cet état l'énergie de zéro des plasmons est $\langle 0 | H | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}}$. Le carré de l'amplitude des oscillations de zéro est donné par l'expression

$$\langle 0 | A_{\mathbf{k}} A_{-\mathbf{k}} | 0 \rangle = \frac{\hbar}{2 m v_0 \omega_{\mathbf{k}}} \equiv x_{0\mathbf{k}}^2. \qquad (16.17)$$

Par conséquent on peut écrire les opérateurs (16.15) sous la forme

$$\hat{A}_{\mathbf{k}} = x_{0\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+), \quad \hat{P}_{\mathbf{k}} = -i v_0 m \omega_{\mathbf{k}} x_{0\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}} - a_{-\mathbf{k}}^+).$$

Etudions les limites de validité de la description macroscopique donnée plus haut. On se propose de chercher à quelles conditions on peut assimiler les électrons du cristal à un milieu continu. Si l'on

suppose que l'électron est une particule ponctuelle, la densité d'électrons et le vecteur densité de courant au point $\mathbf{r}$ sont

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l), \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sum_l \mathbf{v}_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l), \tag{16.18}$$

où $\mathbf{r}_l$, $\mathbf{v}_l$ sont le rayon vecteur et la vitesse du l-ième électron; la sommation recouvre tous les électrons du cristal (son volume sera pris pour unité).

Contentons-nous de calculer les interactions électrostatiques. L'énergie potentielle d'interaction du l-ième électron avec tous les autres électrons et l'ensemble des charges positives (réparties de manière homogène) est

$$U(\mathbf{r}_l) = \sum_j \left(\frac{e^2}{r_{lj}} - e^2 \int \frac{d\tau_j}{r_{lj}} \right), \quad r_{lj} = |\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j|, \quad j \neq l. \tag{16.19}$$

Posons $e^2/r_{lj} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{lj})$. Compte tenu de (16.6), sachant que $V = 1$ nous obtenons

$$c_{\mathbf{k}} = e^2 \int \frac{\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{lj})}{r_{lj}} d\tau_j = \frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \text{ pour } \mathbf{k} \neq 0;$$

$$c_0 = e^2 \int \frac{d\tau_j}{r_{lj}}.$$

(16.19) devient

$$U(\mathbf{r}_l) = \sum_{j,\,\mathbf{k}}{}' \frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j)]. \tag{16.20}$$

Le signe prime placé à côté de la somme indique que l'on a omis les termes $j = l$ et $\mathbf{k} = 0$.

L'énergie cinétique des électrons est

$$K = \frac{m}{2} \sum_l \mathbf{v}_l^2. \tag{16.21}$$

Les expressions (16.20) et (16.21) permettent de trouver l'équation du mouvement de chaque électron

$$m\dot{\mathbf{v}}_l = -i4\pi e^2 \sum_{j,\,\mathbf{k}}{}' \frac{\mathbf{k}}{\mathbf{k}^2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{lj}). \tag{16.22}$$

Pour obtenir l'équation déterminant la variation de la densité d'électrons, il convient d'introduire la transformation de Fourier préliminaire

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} j_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

A partir de (16.6) et (16.18) on trouve alors

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_l \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l), \quad \rho_0 = \nu_0,$$
$$\mathbf{j}_{\mathbf{k}} = \sum_l \mathbf{v}_l \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l). \tag{16.23}$$

Appliquons à (16.23) l'équation de continuité $\dot{\rho} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$:

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = -\sum_l i(\mathbf{k}\mathbf{v}_l) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l),$$
$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} = -\sum_l [(\mathbf{k}\mathbf{v}_l)^2 + i(\mathbf{k}\dot{\mathbf{v}}_l)] \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l).$$

Remplaçons dans la dernière égalité $\dot{\mathbf{v}}_l$ par sa valeur (16.22). Compte tenu de (16.23)

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} = -\frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mathbf{q}}{}' \frac{\mathbf{k}\mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} \rho_{\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \sum_l (\mathbf{k}\mathbf{v}_l)^2 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l). \tag{16.24}$$

Dans la première somme du second membre, séparons le terme correspondant à $\mathbf{q} = \mathbf{k}$. Le restant de la somme peut être négligé, car il contient un grand nombre de petits termes de signes variables. Ce faisant, on ne tient pas compte des liaisons possibles entre les variations des composantes de Fourier de la densité correspondant à différentes longueurs d'onde ($\rho_{\mathbf{k}}$ et $\rho_{\mathbf{k}'}$). Cette approximation est appelée *approximation des phases désordonnées*. Dans cette approximation l'équation (16.24) devient

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} + \omega_p^2 \rho_{\mathbf{k}} = -\sum_l (\mathbf{k}\mathbf{v}_l)^2 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l). \tag{16.25}$$

Le second membre de (16.25) dépend de la vitesse des électrons même au zéro absolu. Ces mouvements ont tendance à désorganiser les oscillations collectives de plasma. Plus $\mathbf{k}$ est petit, plus leur action est faible. Pour trouver les valeurs de $\mathbf{k}$ telles que l'on puisse négliger le second membre (dans (16.25)) il convient de remplacer $\mathbf{v}_l$ par sa valeur maximale $v_0 = \frac{\hbar}{m}(3\pi^2\nu_0)^{1/3}$, où ν_0 est la densité d'électrons. On obtient alors

$$\sum_l (\mathbf{k}\mathbf{v}_l)^2 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l) < v_0^2 \mathbf{k}^2 \rho_{\mathbf{k}}.$$

Par conséquent, lorsque l'on a

$$\mathbf{k}^2 < \mathbf{k}_c^2 \equiv \frac{\omega_p^2}{v_0^2} \approx 6\frac{\nu_0^{1/3}}{a_B}, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 5{,}3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}, \tag{16.26}$$

l'équation (16.25) se réduit à l'équation des oscillations de plasma collectives $\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} + \omega_p^2 \rho_{\mathbf{k}} = 0$.

Lorsque l'inégalité (16.26) est remplie, la vitesse de phase des plasmons ω_p/k est supérieure à la vitesse maximale des électrons. C'est pourquoi l'énergie des plasmons ne peut être transférée au mouvement des électrons pris séparément. La relaxation des plasmons dans les solides est due aux interactions avec les vibrations de réseau, avec les impuretés et les autres hétérogénéités du réseau.

La valeur $\mathbf{k}_c$ définie par (16.26) correspond à la limite supérieure des vecteurs d'onde des plasmons *). Les vecteurs d'onde des plasmons occupent donc un volume égal à $4\pi k_c^3/3$ situé à la partie centrale de la première zone de Brillouin. Comme à chaque vecteur d'onde il correspond un volume égal à $(2\pi)^3/V$, il y a $k_c^3 V/6\pi^2$ plasmons dans le cristal.

Les excitations élémentaires de vecteur d'onde $\mathbf{k}^2 > \mathbf{k}_c^2$ ne présentent pas de caractère collectif. Pour de telles excitations, le gaz électronique doit être considéré comme un système constitué de quasi-particules séparées, dont le potentiel d'interaction est

$$U_{\text{écran}}(\mathbf{r}_l) = \sum_{j(\neq l)} \sum_{\mathbf{k}>\mathbf{k}_c} \frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{lj}).$$

L'interaction entre les électrons distants de $\mathbf{r}$ dont on n'a pas tenu compte dans le calcul des oscillations de plasma est donc

$$U_{\text{écran}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}>\mathbf{k}_c} \frac{4\pi e^2}{\mathbf{k}^2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \tag{16.27}$$

En passant dans (16.27) de la sommation sur $\mathbf{k}$ à l'intégration dans l'espace $\mathbf{k}$, on obtient

$$U_{\text{écran}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2\pi^2} \int_{\mathbf{k}>\mathbf{k}_c} \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{\mathbf{k}^2} d^3k =$$

$$= \frac{2e^2}{\pi} \int_{k_c}^{\infty} \frac{\sin(kr)}{kr} dk \approx \frac{e^2}{r} \exp(-k_c r). \tag{16.27a}$$

L'interaction entre les électrons est surtout notable aux faibles distances $r < k_c^{-1}$. L'expression $\frac{e}{r}\exp(-k_c r)$ est appelée *potentiel de Coulomb masqué* de la charge e. La valeur

$$k_c^2 \equiv \frac{\omega_p^2}{v_0^2} = \frac{2\pi e^2 \nu_0}{E_F},$$

*) Dans la monographie de Bontch-Brouévitch et Tiablikov [39] on trouvera une discussion plus détaillée de cette question (valeur limite supérieure des vecteurs d'onde pour laquelle on peut encore observer des ondes de plasma).

où $E_F = \frac{1}{2} mv_0^2$ est l'énergie de Fermi, correspond au carré du rayon d'écran

$$\lambda_{TF}^2 = E_F/2\pi e^2 \nu_0.$$

Pour calculer λ_{TF}, nous avons supposé que la densité d'électrons ν_0 dans le métal était grande et que les électrons remplissaient tous les états d'énergie $E < E_F$ (dégénérescence). La grandeur λ_{TF} est appelée rayon d'écran de Thomas-Fermi.

Dans les semi-conducteurs, ν_0 est faible et il n'y a pas de dégénérescence. La distribution des électrons suivant les états énergétiques est conforme à la loi de Boltzmann. Dans ce cas aussi les interactions entre les électrons sont masquées par l'effet d'écran. De ce fait les interactions coulombiennes $e^2/\varepsilon_0 r$ dans le semi-conducteur (de permittivité ε_0) seront remplacées par le potentiel masqué

$$U(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right),$$

où λ_D est le rayon d'écran de Debye. Pour le déterminer, calculons le potentiel créé par une petite charge d'essai $\delta\rho$ dans le semi-conducteur.

La charge $\delta\rho$ provoque un déplacement des électrons de leurs positions d'équilibre, ce qui à son tour fait apparaître une charge induite complémentaire ρ. La charge totale $\rho + \delta\rho$ crée le potentiel $\varphi(\mathbf{r})$ satisfaisant à l'équation de Poisson

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon_0}(\rho + \delta\rho).$$

La densité de charge induite ρ est déterminée en retour par le potentiel $\varphi(\mathbf{r})$. A l'état d'équilibre thermodynamique (à la température T) la charge induite est donnée par l'expression

$$\rho(\mathbf{r}) = e\nu_0\left[\exp\left(-\frac{e\varphi(\mathbf{r})}{kT}\right) - 1\right] \approx -\frac{e^2\nu_0\varphi(\mathbf{r})}{kT}, \quad e\varphi \ll kT.$$

Par conséquent l'équation de Poisson devient

$$(\nabla^2 - \lambda_D^2)\varphi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\varepsilon_0}\delta\rho,$$

où

$$\lambda_D^2 = \varepsilon_0 kT/4\pi\nu_0 e^2$$

est le carré du rayon d'écran de Debye. La solution de cette équation est

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\lambda_D}\right)\delta(\mathbf{r}')}{\varepsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r'.$$

Dans un semi-conducteur à la température T, les interactions coulombiennes doivent donc être remplacées par les interactions mas-

quées

$$U_{\text{écran}}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right). \qquad (16.27b)$$

Le carré du rayon d'écran de Debye λ_D est proportionnel à l'énergie d'agitation thermique moyenne des ions. Il est inversement proportionnel à la densité ν_0 des porteurs de charge, qui est une fonction croissante de la température.

16.1. Excitation des ondes de plasma. Comme l'énergie des plasmons est élevée, ces particules ne peuvent être excitées thermiquement. Pour exciter des plasmons, on utilise des électrons rapides (quelques kilovolts) traversant de minces lames (~100 Å). Lorsque ces électrons rapides traversent des lames minces de béryllium, magnésium, aluminium, ils perdent des énergies égales à $\hbar\omega_p, 2\hbar\omega_p, \ldots$ correspondant au nombre de plasmons excités. La fréquence de plasma observée correspond bien à la fréquence calculée en tenant compte seulement des électrons de valence (deux dans Be et Mg, trois dans Al). Dans quelques métaux et non-métaux (C, Si, Ge, . . .) les électrons n'excitent qu'un seul plasmon à la fois. Dans le carbone, le silicium et le germanium, la fréquence de plasma est déterminée aussi par les électrons de valence (au nombre de quatre par atome). Mais dans des métaux comme Cu, Ag, Au et d'autres métaux de transition les électrons de valence ne sont pas seuls à assurer l'oscillation de plasma. Dans le Tableau 8 figure la valeur des énergies de quelques plasmons.

Tableau 8

Energies des plasmons

Elément	Be	B	C	Si	Ge	Al	Mg	Cu	Ag	ZnS	MgO
$\hbar\omega_p$, eV	19	19	22	17	16	15	10	20	23	17	25

Des oscillations de plasma apparaissent aussi lors de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un solide. On sait que cette interaction est caractérisée par la permittivité. Calculons de manière élémentaire cette permittivité pour l'onde électromagnétique transversale

$$E_x = E_x^{(0)} \exp\left[i\,(kz - \omega t)\right],$$

tombant perpendiculairement à la lame métallique plane. Si l'épaisseur de la lame est faible par rapport à la longueur d'onde, à l'intérieur de la lame $\exp(ikz) \approx 1$. Les forces électrostatiques ne participent pas aux oscillations transversales des électrons, c'est pourquoi, si l'on ne tient pas compte des forces élastiques faibles dans

le gaz électronique, on peut poser que les électrons sont presque libres. Dans cette approximation les oscillations forcées sont déterminées par l'équation

$$m\ddot{x} = -eE_x, \tag{16.28}$$

sa solution est $x = eE_x/m\omega^2$. Par conséquent, dans un cristal soumis à l'action d'un champ électromagnétique on voit apparaître une polarisation électrique spécifique liée au déplacement des électrons et proportionnelle au champ

$$P_x = -ev_0 x = -\frac{e^2 v_0 E_x}{m\omega^2}. \tag{16.29}$$

Par ailleurs,

$$P_x = \frac{\varepsilon_\perp(\omega) - 1}{4\pi} E_x. \tag{16.30}$$

Comparant (16.29) et (16.30) nous obtenons

$$\varepsilon_\perp(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2. \tag{16.31}$$

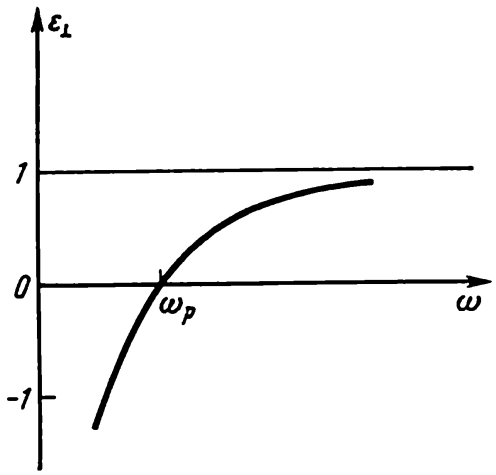


Fig. 20. Permittivité des ondes électromagnétiques transversales due aux électrons de conduction, en fonction de la fréquence.

Le graphe de cette fonction est représenté sur la figure 20. La relation (16.30) montre que la fréquence de plasma est un zéro de la permittivité pour une onde électromagnétique transversale. Si l'on tient compte des relations existant entre la permittivité, l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption $\varkappa$

$$\varepsilon_\perp(\omega) = [n(\omega) + i\varkappa(\omega)]^2,$$

nous obtenons

$$n(\omega) = 0, \qquad \varkappa \neq 0 \text{ pour } \omega < \omega_p;$$

$$n(\omega) \neq 0, \quad \varkappa(\omega) = 0 \text{ pour } \omega > \omega_p.$$

Comme le coefficient de réflexion de l'onde électromagnétique sur la lame est donné par l'expression $R = \frac{(n-1)^2+\varkappa^2}{(n+1)^2+\varkappa^2}$, pour $\omega \leqslant \omega_p$ on doit observer une réflexion totale. Ceci explique le haut pouvoir réflecteur de la plupart des métaux dans les régions spectrales visible et proche infrarouge. Si l'on augmente la fréquence, lorsque ω passe par ω_p, une augmentation brutale de la transparence de la lame fait suite à la réflexion totale. On utilise parfois cette augmentation brutale de la transparence pour déterminer la fréquence de plasma. Comme la valeur de ω_p est grande, ces recherches optiques doivent être menées dans l'ultraviolet lointain.

La durée du libre parcours des électrons est limitée par les interactions avec les phonons, les défauts du réseau et les impuretés. Soit τ l'intervalle de temps moyen séparant deux chocs successifs. Dans ce cas il convient de modifier l'équation (16.28) de sorte que

$$m\left(\ddot{x}+\frac{1}{\tau}\dot{x}\right)=eE_x.$$

Lorsque $\omega_p\tau > 1$, l'expression (16.31) devient

$$\varepsilon_{\perp}(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i/\tau)}. \qquad (16.32)$$

Dans les métaux purs à basse température la valeur de τ est environ 10^{-9} s. La condition $\omega_p\tau \gg 1$ exprimant la faiblesse de la diffusion est pleinement réalisée.

Les oscillations de plasma sont aussi possibles dans les semi-conducteurs. Le carré de la fréquence de plasma pour des semi-conducteurs possédant une bande de conduction isotrope est donné par l'expression

$$\omega_p^2=\frac{4\pi e^2 n_0}{m^*\varepsilon_0},$$

où m^* est la masse effective des porteurs de charge ; n_0 leur densité. Comme n_0 est petit, l'énergie des oscillations de plasma est relativement faible (de l'ordre de 0,01 eV). Pour étudier ces oscillations on utilise la diffusion inélastique d'un rayonnement laser infrarouge. Pour des fréquences ω telles que $\omega_p < \omega < E_g/\hbar$, les semi-conducteurs sont relativement transparents. Les quanta de ce rayonnement traversant le cristal et excitant des plasmons perdent une énergie égale à $\hbar(\omega - \omega') = \hbar\omega_p$. En mesurant la fréquence ω' on peut déterminer ω_p.

En introduisant dans le semi-conducteur des impuretés (dopage) on peut augmenter sensiblement la densité des porteurs de charge n_0. Cependant l'introduction des impuretés, si elle permet d'augmenter la valeur ω_p, diminue le temps τ jusqu'à 10^{-11}-10^{-12} s. C'est pourquoi la condition $\omega_0\tau \gg 1$ exprimant le faible amortissement des oscillations est satisfaite seulement pour des semi-conducteurs dont la masse effective électronique est très faible. Par exemple, dans ImSb la masse effective électronique est $m^* \approx 0{,}01\ m$.

En plus des modes oscillatoires de basse fréquence du plasma, correspondant aux électrons de conduction, on peut avoir dans les semi-conducteurs des modes de plasma de haute fréquence, auxquels participent tous les électrons de valence des atomes.

Pour calculer la permittivité d'une onde longitudinale, prenons une feuille mince du composé solide, plaçons-la entre les armatures d'un condensateur plan soumis à une tension alternative. Le champ E_z est $E_z = E_z^{(0)} \exp(-i\omega t)$. Le champ interne dans le solide sera

$E_{\text{int}} = E_z - 4\pi P_z$, où P_z est le moment dipolaire spécifique dû au déplacement des électrons. Le mouvement des électrons soumis à ce champ est déterminé par l'équation

$$m\ddot{z} = -eE^z_{\text{int}},$$

par conséquent,

$$z = \frac{e}{m\omega^2} E^z_{\text{int}},$$

et

$$P_z = -ev_0 z = \frac{\omega_p^2 E_z}{4\pi(\omega_p^2 - \omega^2)}.$$

Par ailleurs, $P_z = \frac{\varepsilon_{\parallel}(\omega) - 1}{4\pi} E_z$. La permittivité scalaire longitudinale est donc donnée par l'expression

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 - \omega^2}, \quad (16.33)$$

sa variation est représentée sur la figure 21. Ce schéma représente la réponse linéaire du système à un champ électrique extérieur alternatif longitudinal. De (16.33) il découle que la fréquence de plasma est un pôle de la permittivité scalaire longitudinale.

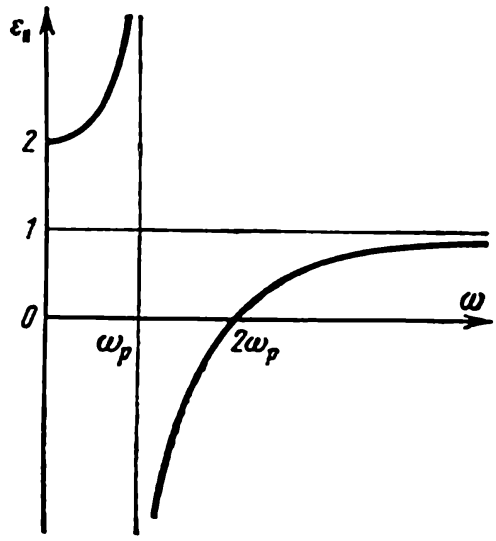


Fig. 21. Permittivité des ondes électromagnétiques longitudinales due aux électrons de conduction, en fonction de la fréquence.

Conformément à la théorie générale [5, 40], tout milieu dispersif est absorbant. L'absorption d'énergie est définie par la partie imaginaire de la permittivité. La formule (16.33) définit la permittivité seulement au voisinage de ω_p. Pour ces fréquences $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ est réelle. Pour déterminer la partie imaginaire de la permittivité, utilisons les relations de Kramers-Kronig

$$\operatorname{Re}\varepsilon(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{z \operatorname{Im}\varepsilon(z)}{z^2 - \omega^2} dz + 1 \quad (16.34)$$

où la lettre $\mathcal{P}$ signifie que l'on calcule l'intégrale en prenant sa partie principale. (16.33) devient facilement

$$\operatorname{Re}\varepsilon_{\parallel}(\omega) = \mathcal{P} \int \frac{\omega_p^2 \delta(z - \omega_p)}{z^2 - \omega^2} dz + 1. \quad (16.35)$$

Comparant (16.34) et (16.35), on trouve la partie imaginaire de la permittivité scalaire longitudinale

$$\omega \operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel}(\omega) = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \delta(\omega - \omega_p). \tag{16.36}$$

Ceci montre que le champ électrique alternatif longitudinal est fortement absorbé par le solide lorsque sa fréquence coïncide avec la fréquence de plasma. En intégrant les deux membres de (16.36) par rapport à la fréquence nous obtenons la règle de sommes importante

$$\int_0^\infty \omega \operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel}(\omega)\, d\omega = \frac{1}{2} \pi \omega_p^2. \tag{16.37}$$

La mesure des pertes énergétiques d'électrons rapides (quelques keV) transmis ou réfléchis constitue une preuve remarquable de l'existence possible de plasmons dans les solides. Un champ électronique longitudinal (coulombien) est un bon moyen pour exciter des plasmons. On a montré que les électrons rapides transmettent leur énergie essentiellement aux plasmons, lorsque l'impulsion transmise est inférieure à $\hbar k_c$. La théorie des pertes énergétiques d'électrons dans les solides est développée dans [41].

§ 17. Ondes de spin dans les ferromagnétiques. Magnons

Certains atomes, ions ou molécules (O_2, NO) possèdent à l'état fondamental un moment magnétique différent de zéro. Dans un cristal placé dans des conditions déterminées (basses températures), ces moments magnétiques s'ordonnent pour constituer un système très sensible à l'action d'un champ magnétique extérieur. En général, on divise ces composés en quatre catégories.

A. Les ferromagnétiques. Ce sont des solides dont les moments magnétiques des ions sont parallèles entre eux à des températures inférieures à la température de Curie. Dans de tels cristaux apparaissent donc des régions (*domaines*) présentant une aimantation spontanée importante. Le fer, le cobalt, le nickel, le dysprosium, dont les atomes possèdent quatre, trois ou deux états électroniques vides dans leur sous-couche interne $3d$, sont des corps ferromagnétiques. Pour des températures supérieures à la température de Curie, un ferromagnétique se comporte comme un paramagnétique. Les températures de Curie du fer, cobalt, nickel sont respectivement égales à 1043, 1393 et 631 K. Le passage à l'état paramagnétique est une transformation de phase de second ordre.

B. Les antiferromagnétiques. Les oxydes et les sels des métaux de transition : FeO, CoO, CoF_2, $NiSO_4$, $RbMnF_3$, etc., sont antiferromagnétiques. On peut considérer cette structure comme un ensemble

de deux ou plusieurs sous-réseaux ferromagnétiques, imbriqués de telle sorte que leur moment magnétique résultant soit nul pour des températures inférieures à la *température de Néel*. Le Tableau 9 indique les températures de Néel de quelques antiferromagnétiques.

Tableau 9

Température de Néel pour quelques antiferromagnétiques

Cristal	$CoSO_4$	$NiSO_4$	$RbMnF_3$	FeO	CoO	NiO
Température de Néel, K	12	37	82,5	188	290	[520

En l'absence de champ magnétique extérieur, la somme des moments magnétiques des sous-réseaux ferromagnétiques est nulle. Cependant, dès qu'un champ magnétique extérieur atteint une valeur critique, une aimantation résultante apparaît. Cette aimantation croît linéairement avec le champ jusqu'à une nouvelle valeur critique, au-delà de laquelle on observe une saturation. Au-dessus de la température de Néel, le composé antiferromagnétique se comporte comme un paramagnétique.

C. Les ferrimagnétiques (ferrites). Les sels complexes de métaux de transition ($MnO \cdot Fe_2O_3$; $FeO \cdot Fe_2O_3$; $CoO \cdot Fe_2O_3$, etc.) constituent des ferrimagnétiques. Pour des températures inférieures à la température de Curie qui, pour les composés cités, est respectivement égale à 593, 863 et 793 K, les ferrites sont constitués de plusieurs sous-réseaux magnétiques dont les moments ne se compensent pas complètement. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, au-dessus d'une certaine valeur critique, une aimantation résultante apparaît. Cette aimantation croît linéairement avec le champ jusqu'à une seconde valeur critique au-delà de laquelle la saturation apparaît.

D. Cristaux magnétiques ordonnés en spirale (hélimagnétiques). Toute une série de cristaux (terres rares, MnO_2, $MnAu_2$, etc.) présentent une distribution hélicoïdale des spins. En raison de la grande diversité de répartition des spins, il est difficile d'en donner une description générale.

Les moments magnétiques des atomes sont essentiellement liés à leurs spins. L'ordre magnétique des ferro, antiferro et ferrimagnétiques à basse température résulte de la corrélation entre les positions et les directions des moments magnétiques. Celle-ci est définie par ce que l'on appelle les *interactions d'échange*. L'interaction d'échange représente la variation de l'énergie d'un système en fonction

de la symétrie spatiale de sa fonction d'onde. Elle dépend aussi, par conséquent, de la valeur du spin total. Pour illustrer cette dépendance du spin total, on peut utiliser le modèle simple d'interaction entre deux atomes d'hydrogène : si leurs spins sont parallèles, ils se repoussent, s'ils sont opposés, ils s'attirent.

L'ordre de grandeur de l'énergie d'échange est donné par e^2/a, où e est la charge de l'électron et a la constante du réseau. Si $a \sim$ $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ cm, $e^2/a \sim 10^{-12}$ erg. Dans les ferromagnétiques, la disposition ordonnée des spins est détruite à la température de Curie. L'énergie d'échange est donc du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique de l'atome à la température de Curie (à 1000 K, cette énergie est égale à $\sim 1{,}4 \cdot 10^{-13}$ erg).

L'interaction directe des moments magnétiques (interaction dipolaire magnétique) dépend aussi de l'orientation des spins des atomes. L'interaction des spins électroniques est appelée *interaction dipolaire spin-spin*, et l'interaction du moment magnétique de spin de l'atome avec le moment magnétique orbital est appelée *interaction dipolaire spin-orbite*. Ces deux types d'interaction sont proportionnels au produit des moments magnétiques et inversement proportionnels au cube de leur distance. Dans un cristal, cette interaction est de l'ordre de 10^{-16} à 10^{-17} erg pour des atomes voisins. Les interactions spin-spin et spin-orbite sont donc sensiblement plus faibles que les interactions d'échange.

L'interaction d'échange joue le rôle fondamental dans l'orientation relative des spins, mais ne définit absolument pas la direction du spin total par rapport aux axes cristallographiques du cristal. Cette dégénérescence en fonction des directions est partiellement levée par les interactions spin-orbite intraatomiques. Le mouvement orbital des électrons, lié aux directions cristallographiques, donne naissance à un champ magnétique effectif — le *champ d'anisotropie* ($\sim 10^3$ à 10^4 Oe). C'est pourquoi des *directions d'aimantation facile* apparaissent dans le cristal ; ces directions correspondent à une orientation préférentielle de la résultante des spins électroniques. L'énergie d'interaction du moment magnétique de spin avec le champ d'anisotropie est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction dipolaire spin-spin, soit 10^{-16} à 10^{-17} erg.

Dans l'état fondamental, le cristal présente une répartition ordonnée des spins. Une faible perturbation de cette répartition se propage dans le cristal sous la forme d'une *onde de spin*. Dans ce qui suit, nous ne considérerons que les bases de la théorie des ondes de spin. Un exposé plus détaillé peut être trouvé dans les monographies de Akhiezer, Bariakhtar et Péletminski [42] et dans les articles [43, 44].

Pour décrire les excitations de faible énergie dans les cristaux magnétiques ordonnés, il convient d'utiliser non pas l'hamiltonien total comprenant comme énergie potentielle seulement l'énergie

d'interaction coulombienne des électrons et des noyaux, mais un hamiltonien phénoménologique — l'*hamiltonien d'Heisenberg*, dans lequel ne figurent explicitement que les interactions résponsables de l'orientation des spins.

Si l'on néglige les interactions spin-spin par rapport à l'interaction d'échange, on peut écrire l'hamiltonien d'Heisenberg (du spin) du cristal, soumis à un faible champ magnétique extérieur homogène $\mathbf{B} = \{0, 0, B\}$, sous la forme

$$H = -\mu_0 \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{B}\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}}^z - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}{}' I(\mathbf{n}-\mathbf{m})\, \hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}}\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{m}}, \qquad (17.1)$$

où $\mu_0 = e\hbar/(2mc)$ est le magnéton de Bohr; $I(\mathbf{n}) = I(-\mathbf{n})$; $\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}}$ est l'opérateur vectoriel du spin (en unités $\hbar = 1$) vérifiant les relations de commutation

$$[\hat{s}_{\mathbf{n}}^x, \hat{s}_{\mathbf{m}}^y] = i\delta_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}\hat{s}_{\mathbf{n}}^z, \ldots \qquad (17.2)$$

$I(\mathbf{n} - \mathbf{m})$ sont les intégrales d'échange des atomes $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$, homogènes à une énergie. Dans (17.1) nous avons gardé le faible champ magnétique $\mathbf{B}$, de manière à faire apparaître l'axe d'aimantation z du cristal. Ceci afin de ne pas alourdir l'opérateur (17.1) par l'introduction du terme d'interaction des spins avec le champ d'anisotropie (d'origine électrostatique) du cristal. Cette interaction, faible par rapport à l'interaction d'échange, définit néanmoins la direction d'aimantation du cristal.

Les intégrales d'échange $I(\mathbf{n} - \mathbf{m})$ sont proportionnelles à $\gamma \frac{e^2}{|\mathbf{n}-\mathbf{m}|}$, où γ représente les intégrales de recouvrement des fonctions d'onde des atomes $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$. Ces intégrales décroissent exponentiellement avec la distance interatomique, c'est pourquoi dans (17.1) on peut se limiter aux interactions entre plus proches voisins.

L'hamiltonien (17.1) commute avec les opérateurs du carré du moment de spin et de sa projection sur le champ magnétique (direction de Oz)

$$\hat{S}^2 = \Big(\sum_{\mathbf{n}} \hat{s}_{\mathbf{n}}\Big)^2, \quad \hat{S}_z = \sum_{\mathbf{n}} \hat{s}_{z\mathbf{n}}. \qquad (17.3)$$

Le carré de l'opérateur de spin $\hat{\mathbf{s}}_{\mathbf{n}}^2$ de chaque atome a une seule valeur propre $s(s+1)$, où s prend les valeurs demi-entières [6] 1/2, 1, 3/2, ... Les opérateurs de spin agissent dans l'espace des fonctions de spin $|s, s_z\rangle$, où s_z prend $2s + 1$ valeurs $\pm s$, $\pm(s-1)$, ... Aux opérateurs $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$, $\hat{s}_z$, substituons les nouveaux opérateurs *)

$$\hat{s}^z, \quad \hat{s}^+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y, \quad \hat{s}^- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y, \qquad (17.4)$$

*) Ne pas confondre l'opérateur vectoriel de spin $\hat{\mathbf{s}}$ figurant dans (17.1) avec l'opérateur $\hat{s}$ défini par (17.4).

vérifiant les relations de commutation

$$[\hat{s}^+, \hat{s}] = 2\hat{s}^z, \quad [\hat{s}^z, \hat{s}^+] = \hat{s}^+, \quad [\hat{s}^z, \hat{s}] = \hat{s}. \tag{17.5}$$

Les opérateurs $\hat{s}^+$ et $\hat{s}$ ont pour éléments matriciels non nuls

$$\langle s, s_z+1 \mid \hat{s}^+ \mid s, s_z\rangle = \langle s, s_z \mid \hat{s} \mid s, s_z+1\rangle = \\ = \sqrt{(s-s_z)(s+s_z+1)}. \tag{17.6}$$

L'opérateur $\hat{s}^+$ augmente la valeur de la projection du spin sur l'axe z d'une unité, et inversement pour l'opérateur $\hat{s}$. Les opérateurs de spin relatifs à deux atomes différents commutent entre eux.

Utilisant l'identité

$$\hat{s}_n \hat{s}_m = \hat{s}_n^z \hat{s}_m^z + \frac{1}{2}(\hat{s}_n^+ \hat{s}_m + \hat{s}_n \hat{s}_m^+), \tag{17.7}$$

on peut transformer l'opérateur (17.1) en

$$H = E_0 + H_1 + H_2, \tag{17.8}$$

où

$$E_0 = -\mu_0 BNs - \frac{1}{2} NsL(0), \tag{17.9}$$

$$H_1 = (\mu B + L(0)) \sum_n (s - \hat{s}_n^z) - \frac{1}{2} \sum_{n,m}{}' I(n-m)\, \hat{s}_n \hat{s}_m^+, \tag{17.10}$$

$$H_2 = -\frac{1}{2} \sum_{n,m}{}' I(n-m)(s-\hat{s}_n^z)(s-\hat{s}_m^z), \tag{17.11}$$

$$L(0) \equiv s \sum_n I(n). \tag{17.12}$$

Pour des ferromagnétiques, tous les $I(n)$ sont positifs. Le minimum de l'énergie ($E_{min} = E_0$) correspond à un état où tous les spins sont parallèles au champ. Les états excités correspondent à un retournement d'un ou de plusieurs spins dans la direction opposée.

17.1. Représentation des opérateurs de spin par des opérateurs d'excitation spinorielle. Le carré de l'opérateur de spin de chaque atome possède une seule valeur propre $s(s+1)$. Les trois opérateurs $\hat{s}^z$, $\hat{s}^+$, $\hat{s}$ sont donc liés par la relation

$$\hat{s}^2 = \hat{s}^{z2} + \frac{1}{2}(\hat{s}^+\hat{s} + \hat{s}\,\hat{s}^+) = s(s+1), \tag{17.13}$$

et il convient de les remplacer par deux nouveaux opérateurs indépendants. Il est commode de prendre les opérateurs de création μ_n^+ et d'annihilation μ_n d'excitation du spin de l'atome n du cristal. Par excitation spinorielle d'un atome, nous entendrons la diminution d'une unité de la projection du spin sur la direction du champ (l'axe z).

Si le spin des atomes est 1/2, le passage aux opérateurs μ^+ et μ, compte tenu de (17.13), est réalisé par les égalités

$$\mu_n = \hat{s}_n^+, \quad \mu_n^+ = \hat{s}_n, \quad \hat{s}_n^z = \frac{1}{2} - \mu_n^+ \mu_n. \tag{17.14}$$

Les opérateurs μ_n, μ_n^+ vérifient les relations de commutation des opérateurs de Fermi

$$\mu_n \mu_n^+ + \mu_n^+ \mu_n = 1, \quad \mu_n^2 = (\mu_n^+)^2 = 0 \tag{17.15}$$

s'ils concernent le même atome, et les relations de commutation des opérateurs de Bose

$$[\mu_n, \mu_m^+] = [\mu_n, \mu_m] = 0, \quad n \neq m, \tag{17.16}$$

s'ils concernent deux atomes différents. Ils agissent sur des fonctions $|N_n\rangle$ caractérisées par les nombres entiers N_n. Pour chaque atome, ces nombres ne prennent que deux valeurs 0 ou 1. L'action des opérateurs μ_n, μ_n^+ sur la fonction $|N_n\rangle$ est définie par les égalités

$$\mu_n |N_n\rangle = N_n |1 - N_n\rangle, \quad \mu_n^+ |N_n\rangle = (1 - N_n) |N_n + 1\rangle. \tag{17.17}$$

Des opérateurs vérifiant à la fois les relations de commutation (17.15) et (17.16) sont appelés *opérateurs de Pauli*. Leur utilisation est malaisée dans les calculs pratiques. Quand on calcule les premiers états excités du cristal, c'est-à-dire lorsque le nombre de spins renversés est faible, de sorte que $\langle \mu_n^+ \mu_n \rangle \ll 1$, les relations de commutation (17.15) peuvent être remplacées par les relations approchées

$$\mu_n \mu_n^+ - \mu_n^+ \mu_n = 1 - 2\mu_n^+ \mu_n \approx 1, \quad [\mu_n, \mu_m] = 0; \tag{17.18}$$

on peut donc considérer que les opérateurs μ_n vérifient les relations de commutation de Bose, à condition que la valeur propre des opérateurs $\mu_n^+ \mu_n$ soit 0 ou 1.

Il est très facile de passer des opérateurs de spin aux opérateurs d'annihilation et de création d'excitations spinorielles: la transformation utilisée est appelée *transformation de Holstein-Primakov*. Pour un atome de spin s:

$$\hat{s}_n = \mu_n^+ \sqrt{2s - \mu_n^+ \mu} \qquad \hat{s}_n^+ = \sqrt{2s - \mu_n^+ \mu_n}\, \mu_n, \quad \hat{s}_n^z = s - \mu_n^+ \mu_n. \tag{17.19}$$

Si les opérateurs μ_n vérifient les relations de commutation de Bose (17.18), les opérateurs de spin vérifient les relations de commutation (17.5)

Pour un spin atomique fixé, les nouveaux opérateurs μ_n, μ_n^+ agissent dans l'espace des fonctions de nombres entiers N_n parcourant $2s + 1$ valeurs seulement: 0, 1, 2, . . ., $2s$. Contrairement aux opérateurs de Bose, qui agissent dans l'espace des fonctions de nombres d'occupation quelconques, ces nouveaux opérateurs correspondent à

un nombre d'occupation limité. La présence de la condition $N_n \leqslant 2s$ crée toute une série de complications. Cependant, à basse température, lorsque les états excités sont proches de l'état fondamental, il y a peu de spins renversés :

$$\langle \mu_n^+ \mu_n \rangle \ll s \tag{17.20}$$

et les difficultés résultant de la condition $N_n \leqslant 2s$ peuvent être négligées.

Dans les expressions (17.19), les radicaux peuvent être développés en série infinie de raison $\frac{\mu_n^+ \mu_n}{2s}$:

$$\hat{s}_n^- = \sqrt{2s}\left(\mu_n^+ - \frac{1}{4s}\mu_n^+\mu_n^+\mu_n^- + \ldots\right). \tag{17.21}$$

Si l'inégalité (17.20) est vérifiée, il convient de ne garder de (17.21) que le premier terme. Les égalités (17.19) deviennent alors

$$\hat{s}_n = \mu_n^+ \sqrt{2s}, \quad \hat{s}_n^+ = \mu_n \sqrt{2s}, \quad \hat{s}_n^z = (s - \mu_n^+ \mu_n). \tag{17.22}$$

Si nous utilisons ces expressions approchées, l'opérateur d'Heisenberg (17.8) se simplifie :

$$H = H_0 + H_{int},$$

avec

$$H_0 = E_0 + [\mu B + L(0)] \sum_n \mu_n^+ \mu_n - s \sum_{n,\,m}{}' I(n-m)\, \mu_n^+ \mu_m, \tag{17.23}$$

$$H_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{n,\,m}{}' I(n-m)\, \mu_n^+ \mu_n \mu_m^+ \mu_m. \tag{17.24}$$

17.2. Spectre énergétique d'un ferromagnétique isotrope pour de faibles excitations. Lorsque le nombre d'excitations élémentaires est faible ($\langle \mu_n^+ \mu_n \rangle \ll 1$), on peut considérer l'opérateur H_{int} comme une perturbation. A l'approximation d'ordre zéro, le spectre énergétique des excitations élémentaires spinorielles est déterminé par l'opérateur

$$\Delta H = H - E_0 = [\mu B + L(0)] \sum_n \mu_n^+ \mu_n - s \sum_{n,\,m}{}' I(n-m)\, \mu_n^+ \mu_m. \tag{17.25}$$

Pour diagonaliser l'opérateur (17.25), on doit effectuer une transformation canonique exprimant à partir des opérateurs μ_n^+ et μ_n les opérateurs μ_k^+ de création et μ_k d'annihilation d'une excitation élémentaire spinorielle, ou *magnon*, de quasi-impulsion $\hbar \mathbf{k}$. Pour un cristal comprenant N mailles élémentaires, cette transformation s'écrit

$$\mu_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \mu_k \exp(i\mathbf{kn}). \tag{17.26}$$

Substituant (17.26) dans (17.25), nous obtenons

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})\, \mu_{\mathbf{k}}^{+}\mu_{\mathbf{k}}, \tag{17.27}$$

où

$$E(\mathbf{k}) = \mu B + \varepsilon(\mathbf{k}), \tag{17.28}$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = L(0) - L(\mathbf{k}), \quad L(\mathbf{k}) = s \sum_{\mathbf{n}(\neq 0)} I(\mathbf{n}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}). \tag{17.29}$$

Les intégrales $I(\mathbf{n})$ décroissent exponentiellement ($I(\mathbf{n}) \sim \sim \exp\left(-\frac{2|\mathbf{n}|}{a_B}\right)$, $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ cm) lorsque la distance $|\mathbf{n}|$ augmente. Dans la somme (17.29) on peut donc se limiter aux atomes les plus proches. Si ν est le nombre de plus proches voisins (6 pour le réseau cubique simple, 8 pour le réseau cubique centré et 12 pour le réseau cubique à faces centrées) pour un cristal cubique de constante a, on a

$$L(k) = sI\nu \cos ka. \tag{17.30}$$

Par conséquent, dans le domaine où $ka \ll 1$, la loi de dispersion de l'énergie des magnons est

$$\varepsilon(k) = L(0) - L(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{17.31}$$

où $m^* = \hbar^2/(\nu s I a^2)$ est la masse effective du magnon. Pour évaluer cette grandeur, on peut poser $\nu = 6$, $s = 1/2$, $a = 10^{-8}$ cm, $I = \varkappa T_c$, $\varkappa$ est la constante de Boltzmann et T_c la température de Curie :

$$m^* \approx 10^4 m_e / T_c,$$

où m_e est la masse de l'électron.

Il y a une certaine analogie entre les ondes de spin et les vibrations des atomes dans les solides. Les magnons, comme les phonons, contribuent à la chaleur spécifique du solide. Dans les cristaux de métaux ferromagnétiques purs, il y a un ion dans chaque maille élémentaire. C'est pourquoi dans ces cristaux il n'y a qu'une seule branche d'ondes de spin. L'énergie des magnons tend vers zéro lorsque les vecteurs d'onde se rapprochent du centre de la zone de Brillouin. Cette branche s'appelle *branche acoustique de magnons.*

Dans les alliages ferromagnétiques (Fe — Cr, Fe — Ni, Fe — Ni — Al, etc.) la maille élémentaire contient plusieurs ions magnétiques. Il leur correspond un nombre égal de branches d'ondes de spin. L'une d'entre elles est acoustique. La fréquence des autres tend vers une valeur finie lorsque la longueur d'onde augmente. Ces branches sont appelées *branches optiques de magnons.*

17.3. Interaction des magnons avec les vibrations du réseau. En réalité, l'opérateur (17.25) définit le spectre énergétique des

excitations spinorielles à l'approximation zéro tant que les ions ferromagnétiques sont supposés rigidement fixés aux nœuds du réseau. Lorsque ces ions s'écartent de leur position d'équilibre, il faut tenir compte de la variation des intégrales d'échange I (n — m) en fonction de leurs déplacements ξ_n et ξ_m.

Pour de faibles déplacements, il convient de remplacer dans l'expression (17.25) I (n — m) par le développement

$$I(n-m)+(\xi_n-\xi_m)D_{nm}+\ldots,$$

où

$$D_{nm}=\left(\frac{\partial I(n-m)}{\partial(\xi_n-\xi_m)}\right)_0$$

Passant aux opérateurs de déplacement $\hat{\xi}_n$ et $\hat{\xi}_m$, on obtient l'opérateur d'interaction des excitations spinorielles et des vibrations de réseau

$$H_{\text{vib. sp.}}=-s\sum_{n,\,m}{}'(\hat{\xi}_n-\hat{\xi}_m)\,D_{nm}\mu_n^+\mu_m.$$

Passant dans cette expression aux opérateurs de création et d'annihilation des magnons et des phonons à l'aide des transformations (17.26) et de l'expression

$$\hat{\xi}_n=\sum_k\sqrt{\frac{\hbar}{2mN\Omega(k)}}\,e(k)\,(b_k+b_{-k}^+)\exp(ikn),$$

nous obtenons l'opérateur d'interaction dans lequel prennent part deux magnons et un phonon :

$$H_{\text{vib. sp.}}=-\sum_{k,\,q,\,g}[D(k-q)-D(k)]\,(b_q+b_{-q}^+)\,\mu_k^+\mu_{k-q+g},$$

$$D(k)=s\sum_m\sqrt{\frac{\hbar}{2mN\Omega(k)}}\,(D_{nm}e(k))\exp[ik(m-n)].$$

Cet opérateur décrit les processus d'émission et d'absorption d'un phonon par un magnon. On peut considérer le processus d'émission d'un phonon comme le rayonnement Cerenkov d'une onde acoustique par un magnon. Les conditions nécessaires à l'émission d'un tel rayonnement sont réalisées lorsque la vitesse du magnon est supérieure à la vitesse du son c_{ac}. Si le magnon est assimilé à une quasi-particule de masse effective donnée par (17.31), l'émission d'un phonon sera possible lorsque $\hbar k > m^* c_{ac}$.

17.4. Interaction entre magnons. Les magnons correspondent aux valeurs propres de l'hamiltonien (17.23). Celui-ci a été obtenu à partir de l'hamiltonien (17.1) au prix de deux approximations : a) dans le développement en série infini (17.21), on ne tient compte

que du premier terme; b) on néglige l'opérateur (17.24). Si l'on renonce à ces approximations, les magnons cessent d'être indépendants. Ils entrent en interaction. Il convient de séparer cette interaction en deux termes: a) l'interaction dynamique représentée par l'opérateur (17.24); b) l'interaction cinématique conditionnée par les termes suivants du développement (17.21).

Considérons tout d'abord l'opérateur d'interaction dynamique. Effectuant dans (17.24) la transformation canonique (17.26) nous trouvons

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{2Ns}\sum L(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\,\mu_{\mathbf{k}}^{+}\mu_{\mathbf{k}'}\mu_{\mathbf{q}}^{+}\mu_{\mathbf{q}'}, \qquad (17.32)$$

où $L(\mathbf{k})$ est défini par l'expression (17.29); la sommation dans (17.32) s'étend à tous les vecteurs $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$ vérifiant la relation

$$\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{q}-\mathbf{q}'=\mathbf{g}, \qquad (17.33)$$

où $\mathbf{g}$ est un vecteur quelconque du réseau réciproque. L'opérateur (17.32), du quatrième ordre par rapport aux opérateurs de magnons, décrit les processus de diffusion des magnons les uns sur les autres.

Pour obtenir l'opérateur d'interaction cinématique des magnons, il convient de substituer, dans (17.10), la valeur (17.21). Si l'on ne conserve que les opérateurs d'ordre quatre, nous obtenons à côté de (17.23) et (17.24)

$$H_{\text{int}}^{(2)} = \frac{1}{4}\sum_{n,\,m} I(\mathbf{n}-\mathbf{m})\,(\mu_{\mathbf{n}}^{+}\mu_{\mathbf{m}}^{+}\mu_{\mathbf{m}}\mu_{\mathbf{m}}+\mu_{\mathbf{n}}^{+}\mu_{\mathbf{n}}^{+}\mu_{\mathbf{n}}\mu_{\mathbf{m}}).$$

Après la transformation (17.26) cet opérateur devient

$$H_{\text{int}}^{(2)} = \frac{1}{4Ns}\sum L(\mathbf{k})\,(\mu_{\mathbf{k}}^{+}\mu_{\mathbf{k}_1}^{+}\mu_{\mathbf{q}}\mu_{\mathbf{q}_1}+\mu_{\mathbf{q}}\mu_{\mathbf{q}_1}\mu_{\mathbf{k}}^{+}\mu_{\mathbf{k}_1}^{+}). \qquad (17.34)$$

La sommation s'étend à toutes les valeurs $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}_1$ des vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin vérifiant la condition

$$\mathbf{k}+\mathbf{k}_1=\mathbf{q}+\mathbf{q}_1+\mathbf{g}.$$

17.5. Chaleur spécifique d'un gaz de magnons. En raison des interactions magnon — magnon et des interactions magnons — phonons des vibrations du réseau, le nombre de magnons varie jusqu'à réalisation de l'état d'équilibre thermodynamique. Plus haut nous avons montré que, pour de faibles densités, les magnons se comportaient comme des bosons. Leur dispersion est donnée par l'expression (17.31). Comme le nombre de magnons ne se conserve pas, le potentiel chimique de ces particules est nul. Le nombre moyen de magnons de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et d'énergie $E(\mathbf{k})$ à la température Θ est donné par la formule

$$\langle N_{\mathbf{k}}\rangle \equiv \langle \mu_{\mathbf{k}}^{+}\mu_{\mathbf{k}}\rangle = \left(\exp\frac{E(\mathbf{k})}{\Theta}-1\right)^{-1}, \quad \Theta=\varkappa T \qquad (17.35)$$

identique à la formule déterminant le nombre moyen de phonons.

En l'absence de champ magnétique extérieur, $E(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*$. L'énergie moyenne des magnons dans un cristal comprenant un seul ion par maille élémentaire est

$$\langle E\rangle = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k})\,\langle N_{\mathbf{k}}\rangle. \tag{17.36}$$

Dans l'expression (17.36), on peut passer de la sommation à l'intégration sur $\mathbf{k}$, sachant que le cristal contient N mailles élémentaires de volume v:

$$\langle E\rangle = E_0 + \frac{vN(2m^*\Theta)^{5/2}}{4\pi^2 m^*\hbar^3}\int_0^{x_0}\frac{x^4\,dx}{\exp(-x^2)-1}, \tag{17.37}$$

où

$$x_0 = \frac{\hbar k_{\max}}{\sqrt{2m^*\Theta}} \tag{17.37a}$$

A basse température, quand $x_0 \gg 1$, la limite supérieure d'intégration peut être étendue à l'infini. Sachant que $\int_0^{\infty}\frac{x^4dx}{e^{-x^2}-1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$, où $\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$ est la fonction dzéta de Riemann, égale à $\sim$1,341, on obtient

$$\langle E\rangle = E_0 + AV\Theta^{5/2}, \quad x_0 \gg 1, \tag{17.38}$$

où

$$A = \frac{3}{4\sqrt{2}}\left(\frac{m^*}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Par conséquent, la chaleur spécifique d'un gaz de magnons à basse température vérifie la loi

$$C_v = a_{\text{mag}}\Theta^{3/2}, \quad a_{\text{mag}} = \frac{5}{2}A\varkappa.$$

La chaleur spécifique d'un gaz de phonons à basse température est proportionnelle au cube de la température (10.19). Cette propriété permet de retrouver la chaleur spécifique du gaz de magnons à partir de la chaleur spécifique totale du solide. Si

$$C_v = a_{\text{ph}}\Theta^3 + a_{\text{mag}}\Theta^{3/2}$$

la grandeur

$$\Theta^{-3/2}C_v = a_{\text{ph}}\Theta^{3/2} + a_{\text{mag}}$$

sera une fonction linéaire de $\Theta^{3/2}$. La pente de la droite ainsi construite définit a_{ph} et l'ordonnée à l'origine la grandeur a_{mag}, permettant de calculer la masse effective du magnon. La présence de

magnons dans un cristal diminue le moment magnétique $M_0 = \mu_0 sN$ à l'état fondamental. La valeur moyenne du moment magnétique le long de l'axe z du cristal est déterminée par l'expression

$$\langle M_z \rangle = \mu_0 \sum_{n=1}^{N} \langle s_n^z \rangle, \tag{17.39}$$

où μ_0 est le magnéton de Bohr. Remplaçons le nombre moyen de magnons par sa valeur (17.35) et passons de la sommation à l'intégration sur $\mathbf{k}$:

$$\langle M_z \rangle = M_0 (1 - \xi),$$

où

$$M_0 = Ns\mu_0,$$

$$\xi = \frac{v (2m^* \Theta)^{3/2}}{2\pi^2 s \hbar^3} \int_0^{x_0} \frac{x^2\, dx}{e^{x^2} - 1} = \frac{v}{2\pi^2 s} \left(\frac{2m^* \Theta}{\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2{,}612.$$

Par conséquent, à basse température, le moment magnétique du cristal diminue lorsque la température augmente en $\Theta^{3/2}$ (*loi de Bloch*).

§ 18. Ondes de spin dans les antiferromagnétiques

La théorie des ondes de spin dans les antiferromagnétiques fait l'objet des travaux de Bogolioubov et Tiablikov [45]. Dans ce qui suit, nous considérerons seulement les bases de la théorie; pour un exposé plus complet, se référer à la monographie [46].

Le cristal cubique $RbMnF_3$, dont la température de Néel est 82,5 K, est un exemple d'antiferromagnétique constitué de deux sous-réseaux. Le champ d'anisotropie de ce cristal est dirigé le long de l'axe d'ordre trois. Sa valeur ($\sim$4 Oe) reste faible comparativement au «champ» résultant de l'interaction d'échange ($\sim 8{,}9 \cdot 10^5$ Oe).

Le modèle d'antiferromagnétique étudié est un cristal constitué de deux sous-réseaux A et B imbriqués l'un dans l'autre. On suppose que chaque ion du sous-réseau A est entouré de proches voisins B et réciproquement. Les moments magnétiques $\mu_0 s$ et les spins s des ions A et B sont identiques. A l'état fondamental, en l'absence de champ magnétique extérieur, chaque sous-réseau est aimanté à saturation, et les résultantes des moments magnétiques de chaque sous-réseau sont opposées. Par conséquent, dans l'état fondamental

$$\hat{s}_{nz}^A \mid 0\rangle = s \mid 0\rangle, \quad \hat{s}_{nz}^B \mid 0\rangle = -s \mid 0\rangle. \tag{18.1}$$

L'opérateur de Hamilton du solide antiferromagnétique est représenté par

$$H = -\frac{1}{4}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{n,m}{}' I_{\alpha\beta}(n-m)\,\hat{s}_n^{(\alpha)}\hat{s}_m^{(\beta)} - \mu_0\sum_{n,\alpha} B\hat{s}_{nz}^{(\alpha)}, \qquad (18.2)$$

où α et β correspondent aux deux sous-réseaux A et B; n et m sont des vecteurs du réseau; B est le champ magnétique dans le cristal, sa direction correspond à la direction d'aimantation des sous-réseaux;

$$\hat{s}_n^{(\alpha)}\hat{s}_m^{(\beta)} = \hat{s}_{nz}^{(\alpha)}\hat{s}_{mz}^{(\beta)} + \frac{1}{2}\left(\hat{s}_n^{(\alpha)}\hat{s}_m^{+(\beta)} + \hat{s}_m^{(\beta)}\hat{s}_n^{+(\alpha)}\right).$$

Les intégrales d'échange $I_{\alpha\beta}(n-m)$ vérifient les inégalités

$$I_{AA} = I_{BB} > 0, \quad I_{AB} < 0. \qquad (18.3)$$

Pour de faibles excitations rentrant dans le cadre de l'approximation (17.22), il convient de passer à la représentation par les nombres d'occupation dans l'opérateur (18.2). On utilise pour cela les égalités

$$\begin{aligned} \hat{s}_n^A &= \sqrt{2s}\,A_n^+, \quad & \hat{s}_n^B &= \sqrt{2s}\,B_n, \\ \hat{s}_{nz}^A &= s - A_n^+A_n, \quad & \hat{s}_{nz}^B &= -s + B_n^+B_n. \end{aligned} \qquad (18.4)$$

Dans ces conditions l'hamiltonien (18.2) devient

$$H = E_0 + H_1 + H_2, \qquad (18.5)$$

où

$$E_0 = sN\left[L_{AA}(0) - \frac{1}{2}L_{AB}(0)\right], \qquad (18.6)$$

$$L_{\alpha\beta}(k) = s\sum_{n(\neq 0)} I_{\alpha\beta}(n)\exp(ikn), \quad \alpha,\ \beta = A,\ B, \qquad (18.7)$$

$$H_1 = \sum_n (G_+A_n^+A_n + G_-B_n^+B_n) - \sum_{n,m}{}'\Big[sI_{AA}(n-m)(A_n^+A_m + B_n^+B_m) - \frac{1}{2}sI_{AB}(n-m)\times \times (A_n^+B_m^+ + A_nB_m)\Big], \qquad (18.8)$$

$$G_\pm = L_{AA}(0) \pm \mu_0 B - L_{AB}(0). \qquad (18.9)$$

L'opérateur H_2 contient les opérateurs de Bose de degré plus élevé.

Exprimons l'hamiltonien (18.8) en fonction des opérateurs de Bose A_k et B_k, de manière à mettre en évidence l'aspect collectif des excitations. Utilisons les transformations canoniques

$$A_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k A_k e^{ikn}, \quad B_n = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k B_k e^{ikn}, \qquad (18.10)$$

où $\mathbf{k}$ sont des vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin. Les opérateurs $A_{\mathbf{k}}$ et $B_{\mathbf{k}}$ vérifient les relations de commutation

$$[A_{\mathbf{k}},\ A^{+}_{\mathbf{k}'}] = [B_{\mathbf{k}},\ B^{+}_{\mathbf{k}'}] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \tag{18.11}$$

Nous obtenons finalement

$$H = \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}},$$

où

$$H_{\mathbf{k}} = \alpha(\mathbf{k})\, A^{+}_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} + \beta(\mathbf{k})\, B^{+}_{-\mathbf{k}} B_{-\mathbf{k}} + \gamma(\mathbf{k})\,(A^{+}_{\mathbf{k}} B^{+}_{-\mathbf{k}} + A_{\mathbf{k}} B_{-\mathbf{k}}), \tag{18.12}$$

$$\alpha(\mathbf{k}) = \alpha(-\mathbf{k}) = L_{AA}(0) - L_{AA}(\mathbf{k}) + \mu_0 B + \gamma(0),$$

$$\beta(\mathbf{k}) = \beta(-\mathbf{k}) = L_{AA}(0) - L_{AA}(\mathbf{k}) - \mu_0 B + \gamma(0), \tag{18.13}$$

$$\gamma(\mathbf{k}) = \gamma(-\mathbf{k}) = -\frac{1}{2} L_{AB}(\mathbf{k}).$$

Pour diagonaliser l'hamiltonien (18.12), il faut substituer aux opérateurs de Bose $A_{\mathbf{k}}$, $B_{\mathbf{k}}$ les opérateurs de création et d'annihilation des excitations élémentaires, définis par la transformation canonique

$$\mu_1(\mathbf{k}) = A_{\mathbf{k}} \operatorname{ch}\varphi + B^{+}_{-\mathbf{k}} \operatorname{sh}\varphi, \quad \mu_2(\mathbf{k}) = A^{+}_{\mathbf{k}} \operatorname{sh}\varphi + B_{-\mathbf{k}} \operatorname{ch}\varphi. \tag{18.14}$$

La transformation (18.14) est unitaire quel que soit φ. Par conséquent, les nouveaux opérateurs vérifient les lois de commutation de Bose :

$$[\mu_l(\mathbf{k}),\ \mu^{+}_{l'}(\mathbf{k}')] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{ll'}, \quad [\mu_l(\mathbf{k}),\ \mu_{l'}(\mathbf{k}')] = 0. \tag{18.15}$$

Nous choisirons la valeur de φ de manière à diagonaliser l'hamiltonien (18.12), qui deviendra

$$H_{\mathbf{k}} = \sum_{l=1}^{2} \varepsilon_l(\mathbf{k})\, \mu^{+}_l(\mathbf{k})\, \mu_l(\mathbf{k}) + c_0(\mathbf{k}). \tag{18.16}$$

Il en découle

$$[\mu_1(\mathbf{k}),\ H_{\mathbf{k}}] = \varepsilon_1(\mathbf{k})\, \mu_1(\mathbf{k}) = c_1(\mathbf{k})\,(A_{\mathbf{k}} \operatorname{ch}\varphi + B^{+}_{-\mathbf{k}} \operatorname{sh}\varphi). \tag{18.17}$$

Par ailleurs, en utilisant (18.14) et (18.12) nous obtenons

$$[\mu_1(\mathbf{k}),\ H_{\mathbf{k}}] = A_{\mathbf{k}}(\alpha \operatorname{ch}\varphi - \gamma \operatorname{sh}\varphi) + B^{+}_{-\mathbf{k}}(\gamma \operatorname{ch}\varphi - \beta \operatorname{sh}\varphi).$$

Comparons cette expression avec (18.17). Nous obtenons un système de deux équations

$$\begin{aligned} (\varepsilon_1(\mathbf{k}) - \alpha(\mathbf{k}))\operatorname{ch}\varphi + \gamma(\mathbf{k}) \operatorname{sh}\varphi = 0, \\ \gamma \operatorname{ch}\varphi - (\varepsilon_1(\mathbf{k}) + \beta(\mathbf{k})) \operatorname{sh}\varphi = 0. \end{aligned} \tag{18.18}$$

Ce système admet une solution non nulle pour des valeurs de l'énergie égales à

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}[\alpha(\mathbf{k}) - \beta(\mathbf{k}) \pm \sqrt{(\beta(\mathbf{k}) + \alpha(\mathbf{k}))^2 - 4\gamma^2(\mathbf{k})}]. \tag{18.19}$$

L'expression (18.13) donne

$$\alpha(\mathbf{k}) - \beta(\mathbf{k}) = 2\mu_0 B. \qquad (18.19a)$$

Dans un antiferromagnétique, $\mu_0 B$ est notablement inférieur aux intégrales d'échange. Des deux solutions (18.19) nous conserverons donc celle qui présente le signe + devant le radical.

Un calcul analogue de l'expression $[\mu_2(\mathbf{k}), H_{\mathbf{k}}]$ conduit à

$$\varepsilon_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}[\beta(\mathbf{k}) - \alpha(\mathbf{k}) + \sqrt{(\beta(\mathbf{k}) + \alpha(\mathbf{k}))^2 - 4\gamma^2(\mathbf{k})}]. \qquad (18.20)$$

En l'absence de champ magnétique **B**, les deux solutions (18.19) et (18.20) coïncident :

$$\varepsilon_1(\mathbf{k}) = \varepsilon_2(\mathbf{k}) = \sqrt{\alpha^2(\mathbf{k}) - \gamma^2(\mathbf{k})}.$$

Pour de faibles vecteurs d'onde ($ka \ll 1$), dans un cristal isotrope, conformément à (18.13) et (18.7), nous pouvons utiliser les expressions approchées

$$\gamma(\mathbf{k}) = \gamma(0) - l_{12}\mathbf{k}^2, \quad \frac{1}{2}[\alpha(\mathbf{k}) + \beta(\mathbf{k})] = \gamma(0) + l_{11}\mathbf{k}^2, \qquad (18.21)$$

où

$$l_{11} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{n}^2 I_{AA}(\mathbf{n}) > 0, \quad l_{12} = -\frac{s}{4}\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{n}^2 I_{\alpha\beta}(\mathbf{n}) > 0. \qquad (18.22)$$

Substituons (18.21) dans (18.19). Nous obtenons l'énergie des magnons antiferromagnétiques de grande longueur d'onde

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) = \pm\mu_0 B + k\sqrt{\gamma(0)[l_{11} + l_{12}]}, \quad ka \ll 1. \qquad (18.23)$$

Par conséquent, l'énergie des magnons de grande longueur d'onde dans les cristaux antiferromagnétiques est proportionnelle au vecteur d'onde, comme pour des phonons acoustiques. C'est pourquoi, à basse température, la chaleur spécifique d'un gaz de magnons est aussi proportionnelle au cube de la température.

Calculons à présent l'angle φ défini par la transformation canonique (18.14). Multiplions la première équation du système (18.18) par sh φ et la deuxième par ch φ. Nous obtenons

$$\frac{2\gamma(\mathbf{k})}{\alpha(\mathbf{k}) + \beta(\mathbf{k})} = \frac{2\,\mathrm{ch}\,\varphi\,\mathrm{sh}\,\varphi}{\mathrm{sh}^2\varphi + \mathrm{ch}^2\varphi} = \mathrm{th}\,2\varphi > 0. \qquad (18.24)$$

A partir de (18.24) on peut aussi écrire

$$\frac{\sqrt{(\alpha(\mathbf{k}) + \beta(\mathbf{k}))^2 - 4\gamma^2(\mathbf{k})}}{\alpha(\mathbf{k}) + \beta(\mathbf{k})} = \frac{1}{\mathrm{ch}^2\varphi + \mathrm{sh}^2\varphi},$$

qui, compte tenu de (18.19), devient

$$\frac{-(\alpha(\mathbf{k}) + \beta(\mathbf{k}))}{2\varepsilon(\mathbf{k}) - [\alpha(\mathbf{k}) - \beta(\mathbf{k})]} = \mathrm{ch}^2\varphi + \mathrm{sh}^2\varphi. \qquad (18.25)$$

Lorsque $B = 0$, $\alpha(\mathbf{k}) = \beta(\mathbf{k})$, les égalités (18.24) et (18.25) se simplifient

$$\frac{\alpha(\mathbf{k})}{\varepsilon(\mathbf{k})} = \operatorname{ch}^2\varphi + \operatorname{sh}^2\varphi, \quad 2\operatorname{ch}\varphi\operatorname{sh}\varphi = \frac{\gamma(\mathbf{k})}{\varepsilon(\mathbf{k})}. \qquad (18.25a)$$

Calculons l'énergie ε_0 de l'état vide figurant dans l'expression (18.16). Pour cela il faut substituer dans (18.16) les opérateurs de création et d'annihilation par leur expression (18.14), puis comparer le résultat obtenu à (18.12). Pour $B = 0$ nous obtenons alors $\varepsilon_0 = -2\varepsilon(\mathbf{k})\operatorname{sh}^2\varphi$. Substituons cette valeur de ε_0 dans (18.16). Nous obtenons l'expression finale de l'opérateur énergie des excitations élémentaires de vecteur d'onde donné $\mathbf{k}$:

$$H_{\mathbf{k}} = \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{l=1}^{2} (\mu_l^+ \mu_l - \operatorname{sh}^2\varphi).$$

La transformation canonique inverse de (18.14) est

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}} &= \mu_1(\mathbf{k})\operatorname{ch}\varphi - \mu_2^+(\mathbf{k})\operatorname{sh}\varphi, \\ B_{-\mathbf{k}}^+ &= \mu_2^+(\mathbf{k})\operatorname{ch}\varphi - \mu_1(\mathbf{k})\operatorname{sh}\varphi. \end{aligned} \qquad (18.26)$$

Ces expressions permettent d'exprimer la valeur moyenne des grandeurs physiques relatives à chaque sous-réseau. Calculons par exemple la variation de la valeur moyenne du moment magnétique du sous-réseau A en fonction de la température. Compte tenu de (18.4)

$$M_A(\Theta) = \mu_0 \sum_{n=1}^{N} \langle s_{nz}^A \rangle = M_0 \left(1 - \frac{1}{Ns} \sum_{n=1}^{N} \langle A_n^+ A_n \rangle\right). \qquad (18.27)$$

Substituons les transformations (18.10) et (18.26) :

$$\sum_n \langle A_n^+ A_n \rangle = \sum_k \langle A_k^+ A_k \rangle = \sum_k \left[\left(\frac{1}{2} + \langle \mu_1^+(\mathbf{k})\mu_1(\mathbf{k}) \rangle \right) \times \right.$$

$$\left. \times (\operatorname{ch}^2\varphi + \operatorname{sh}^2\varphi) - \frac{1}{2} \right].$$

Dans le calcul, nous avons utilisé l'égalité $\langle \mu_1^+ \mu_1 \rangle = \langle \mu_2^+ \mu_2 \rangle$. Lorsque $B = 0$, nous pouvons utiliser l'expression (18.25a)

$$\sum_k \langle A_k^+ A_k \rangle = \sum_k \left[\left(\frac{1}{2} + \langle \mu_1^+(\mathbf{k})\mu_1(\mathbf{k}) \rangle \right) \frac{\alpha(\mathbf{k})}{\varepsilon(\mathbf{k})} - \frac{1}{2} \right]. \qquad (18.28)$$

Ici $\langle \mu_1^+(\mathbf{k})\, \mu_1(\mathbf{k}) \rangle$ représente le nombre moyen de magnons de vecteur d'onde $\mathbf{k}$. A la température Θ il est égal à

$$\langle \mu_1^+(\mathbf{k})\, \mu_1(\mathbf{k}) \rangle = \left[\exp \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\Theta} - 1 \right]^{-1} = N_{\mathbf{k}}. \qquad (18.29)$$

Si l'on divise (18.28) par le nombre total de mailles élémentaires du cristal, on obtient la probabilité d'*inversion* d'un spin pour un

sous-réseau donné. Par exemple pour le sous-réseau des spins dirigés vers le haut

$$w_\Theta(\uparrow) \equiv \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\langle A_{\mathbf{k}}^{+}A_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\left[\left(\frac{1}{2}+N_{\mathbf{k}}\right)\frac{\alpha(\mathbf{k})}{e(\mathbf{k})}-\frac{1}{2}\right].$$

Il est intéressant de remarquer que, même au zéro absolu, lorsque le nombre moyen de magnons $N_{\mathbf{k}}$ est nul, $w_\Theta(\uparrow) \neq 0$ *):

$$w_0(\uparrow) = \frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}}\left(\frac{\alpha(\mathbf{k})}{e(\mathbf{k})}-1\right).$$

Pour $B = 0$ et $ka \ll 1$, conformément à (18.23) et (18.21)

$$\frac{\alpha(\mathbf{k})}{e(\mathbf{k})} \approx \sqrt{\frac{\gamma(0)}{l_{11}+l_{12}}}\,\frac{1}{k}, \tag{18.30}$$

donc

$$w_0(\uparrow) \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma(0)}{l_{11}+l_{12}}}\,\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{|\mathbf{k}|}. \tag{18.30a}$$

Passant de la sommation à l'intégration sur $\mathbf{k}$, nous obtenons

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{|\mathbf{k}|} = \begin{cases} \dfrac{a^3}{2\pi^2}\displaystyle\int_0^{k_{\max}} k\,dk & \text{pour un réseau tridimensionnel,} \\ \dfrac{a^2}{2\pi}\displaystyle\int_0^{k_{\max}} dk & \text{pour un réseau bidimensionnel,} \\ \dfrac{a}{2\pi}\displaystyle\int_0^{k_{\max}} \dfrac{dk}{k} & \text{pour un réseau unidimensionnel.} \end{cases}$$

Pour un réseau unidimensionnel, $w_0(\uparrow)$ diverge logarithmiquement, il ne peut donc pas y avoir d'état magnétiquement ordonné pour le sous-réseau. Lorsque la température augmente, le désordre augmente. A basse température on ne peut observer d'états antiferromagnétiques que pour des cristaux bi- ou tridimensionnels.

Selon (18.27) et (18.28), l'aimantation des sous-réseaux diminue lorsque la température augmente :

$$\Delta M = -\frac{M_0}{sN}\sum_{\mathbf{k}}\langle \mu_1^{+}(\mathbf{k})\,\mu_1(\mathbf{k})\rangle\,\frac{\alpha(\mathbf{k})}{e(\mathbf{k})}.$$

*) Ceci entraîne une réduction de l'aimantation de chaque sous-réseau (*Note du Traducteur*).

Substituons les expressions (18.29) et (18.30):

$$\Delta M \approx -\frac{vM_0\Theta^2}{2\pi^2 c_\mu^2} \int_0^{\frac{c_\mu k_{max}}{\Theta}} \frac{x\,dx}{e^x-1}, \qquad (18.31)$$

où v est le volume de la maille élémentaire,

$$c_\mu = \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{k} = \sqrt{\gamma(0)(l_{11}+l_{12})} \cdot k_{max} \approx (2\pi^2/v)^{1/3},$$

$c_\mu k_{max}$ est du même ordre de grandeur que la température de Néel Θ_N exprimée en unités énergétiques. A basse température, lorsque $\Theta_N \gg \Theta$, la limite supérieure de l'intégrale (18.31) peut être étendue à l'infini. Compte tenu de l'égalité

$$\int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x-1} = \zeta(2) \approx 1{,}645,$$

nous obtenons alors

$$\Delta M \approx -\frac{vM_0\zeta(2)}{2\pi^2 c_\mu^2}\Theta^2. \qquad (18.32)$$

18.1*. Ondes de spin dans les métaux non ferromagnétiques. En raison de leur spin et de leur moment magnétique, les électrons de conduction des métaux constituent un système de Fermi. Placé dans un champ magnétique constant, ce système présente des excitations collectives liées au retournement des spins.

Dans l'état fondamental, à basse température, la somme des spins électroniques est nulle, puisque les états de plus faible énergie sont occupés par des électrons de spins opposés. Dans un champ magnétique constant H_0, les niveaux correspondant aux différentes orientations des spins se déplacent (effet Zeeman). La grandeur de ce déplacement est μH_0, où $\mu = ge/2mc$ est le moment magnétique dipolaire de l'électron de conduction, g est le rapport gyromagnétique voisin de 2. Pour le cristal de potassium, sa valeur est $g = 1{,}9997$.

Soit un électron placé dans un champ magnétique constant H_0. Toute variation de la direction du spin provoque une variation de l'énergie égale à μH_0. Pour les métaux alcalins, seuls les électrons situés à la surface de Fermi prennent part au processus. Les autres, à l'intérieur de la sphère de Fermi, mettent en jeu des énergies trop importantes: tout retournement de leur spin nécessite le transfert de l'électron vers un niveau énergétique vide situé en dehors de la sphère de Fermi.

Dans ces cristaux, les excitations élémentaires correspondent à des rotations du spin des électrons situés à la surface de Fermi. En raison des interactions électron-électron, cette excitation présente un

caractère collectif, c'est-à-dire correspond à une superposition cohérente des rotations spinorielles. Elle est caractérisée par un vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Chaque excitation de fréquence $\omega_s(\mathbf{k})$ caractérisée par un $\mathbf{k}$ donné est appelée *onde de spin paramagnétique*.

La théorie de ces ondes de spin a d'abord été développée par Siline en 1958 [47, 48], puis par Platzman et Wolf [49]. Expérimentalement, les ondes de spin furent découvertes par Shultz et Danifer [50] dans les cristaux de Na et K soumis à un champ magnétique de 3250 Oe, à la température de 1,4 K.

Le caractère de ces ondes de spin dépend notablement de l'orientation relative du vecteur d'onde et du champ magnétique. Pour un cristal isotrope, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde ($\mathbf{k}^2 v_F^2 < B_0 \Omega_0^2$), la dispersion des ondes de spin est représentée par l'expression (on suppose que $\mathbf{k}$ et H_0 ont même direction) [48]

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \Omega_0 (1 + B_0) \left(1 + \frac{\mathbf{k}^2 v_F^2}{3 B_0 \Omega_0^2} + \ldots\right), \qquad (18.33)$$

où $\hbar\Omega_0 = geH_0/[2mc\,(1 + B_0)]$ est l'énergie nécessaire pour retourner le spin d'un électron soumis au champ H_0 et au champ d'échange des autres électrons. B_0 est un paramètre caractérisant le champ d'échange. Pour le cristal de potassium $B_0 \approx -0{,}28$, pour le cristal de sodium $B_0 \approx -0{,}21$. v_F est la vitesse des électrons à la surface de Fermi.

Les ondes de spin existent tant que la condition $\omega_s \tau \gg 1$ est remplie. τ représente le temps entre deux collisions successives, au cours du mouvement orbital des électrons. Lorsque $\omega_s \tau$ est petit, le mouvement des électrons est diffusionnel. Lorsque $\omega_s \tau$ est grand, les ondes de spin apparaissent. Ceci n'est possible que pour des cristaux de haute pureté et pour des températures très basses. Pour le sodium pur à 30 K $\omega_s \tau = 3$.

Pour observer les ondes de spin se propageant dans une feuille métallique d'épaisseur L, on étudie habituellement l'absorption d'un faible champ électromagnétique de haute fréquence, polarisé circulairement, dirigé suivant une direction perpendiculaire au plan de la feuille (axe z). Un champ magnétique constant extérieur H_0 est dirigé perpendiculairement à la feuille métallique. Le champ polarisé circulairement

$$H_f(\omega, \mathbf{k}) = H_x(\omega, \mathbf{k}) + iH_y(\omega, \mathbf{k})$$

correspond à une onde électromagnétique de fréquence ω et de vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Ce champ induit dans le cristal une aimantation circulaire

$$M_+(\omega, \mathbf{k}) \equiv M_x + iM_y = \chi_+(\omega, \mathbf{k})\, H_f(\omega, \mathbf{k})$$

proportionnelle au champ H_f. La fonction

$$\chi_+(\omega, \mathbf{k}) = \frac{A}{\omega - \omega_s(\mathbf{k}) + i(1/T + 1/\tau)} \qquad (18.34)$$

caractérise la réponse du cristal au champ variable. Pour $\mathbf{k} = 0$, la fonction $\varkappa_+ (\omega, 0)$ présente une résonance $\omega = \omega_s(0)$ et une largeur $(1/T + 1/\tau)$, où T est le temps de relaxation des spins.

Dans une feuille d'épaisseur finie L, le vecteur d'onde prend les valeurs discrètes $k_n = n\pi/L$ fonctions de l'épaisseur L du cristal. Les excitations avec ces vecteurs d'onde k_n correspondent aux différentes fréquences $\omega_s (k_n)$. Au voisinage de ces fréquences, la susceptibilité $\chi_+ (\omega, k_n)$ a un maximum d'une largeur égale à $(1/T + 1/\tau)$.

Dans les expériences de Shultz et Danifer [50] portant sur un cristal de sodium d'épaisseur $L = 0{,}0236$ cm, soumis à un champ $H_0 = 3250$ Oe à la température de 1,4 K, on trouve $\tau = 3{,}95 \cdot 10^{-10}$ s et $T \approx 2{,}0 \cdot 10^{-7}$ s. La valeur de τ diminue lorsque la température augmente, par conséquent l'intensité de la résonance diminue et sa largeur augmente. Dans Na à 11 K, on n'observe pratiquement plus de résonance pour $n \neq 0$.

CHAPITRE V

ÉTATS MONOÉLECTRONIQUES DANS UN CRISTAL

§ 19. Electron dans un champ périodique

Soit un électron dans un cristal dont les ions sont fixés aux nœuds du réseau. Il entre en interaction avec tous les autres électrons et les charges positives ioniques. On peut représenter cette interaction par un certain champ moyen $W(\mathbf{r})$ périodique en $\mathbf{r}$, qui ne dépend que des coordonnées de cet électron,

$$W(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r} + \mathbf{n}). \tag{19.1}$$

A ce champ il convient d'ajouter les interactions W_r dépendant des coordonnées de tous les autres électrons. Dans la plupart des cas, ces interactions supplémentaires sont faibles, et, à l'approximation zéro, on peut se contenter du mouvement de l'électron considéré dans le champ $W(\mathbf{r})$. Les états stationnaires de l'électron de masse m dans ce champ sont appelés *états monoélectroniques*. Ils sont définis par l'équation de Schrödinger

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 + W(\mathbf{r}) - E_\alpha(\mathbf{k})\right]\psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = 0, \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \tag{19.2}$$

En réalité, les états monoélectroniques définis par (19.2) sont seulement quasi stationnaires. Les interactions W_r, l'interaction avec d'autres degrés de liberté du cristal (mouvement des ions) et les défauts de la structure cristalline conduisent à des processus de relaxation. Dans les cristaux très purs, à très basse température, la durée de vie des états monoélectroniques est relativement grande, c'est pourquoi on peut négliger la relaxation.

Les fonctions propres de l'équation (19.2) sont aussi fonctions propres de l'opérateur de translation. L'un des nombres quantiques caractérisant l'état sera donc le vecteur d'onde $\mathbf{k}$, les autres étant rassemblés sous l'indice α.

L'équation (19.2) est un cas particulier de l'équation (5.2), définissant d'une manière générale tous les états stationnaires des cristaux. L'énergie $E_\alpha(\mathbf{k})$ vérifie la condition de périodicité

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = E_\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{g}).$$

Dans un cristal à N mailles élémentaires, α étant fixé, l'énergie $E_\alpha(\mathbf{k})$ prend N valeurs quasi discrètes formant la bande énergétique des états monoélectroniques. Si le cristal n'est pas soumis à un champ magnétique extérieur, et si l'on néglige l'effet du spin, les états monoélectroniques vérifient

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = E_\alpha(-\mathbf{k})$$

à cause de l'invariance de (19.2) par rapport au changement de signe du temps (voir § 5).

La classification des états monoélectroniques, par laquelle chaque bande énergétique α est constituée de N sous-niveaux caractérisés par des valeurs différentes du vecteur d'onde réduit $\mathbf{k}$ appartenant à la première zone de Brillouin n'est pas la seule possible. Dans certains cas il est plus commode de prendre les valeurs de $\mathbf{k}$ non pas dans la première zone de Brillouin, mais dans tout l'espace $\mathbf{k}$: l'*espace* $\mathbf{k}$ *étendu*. Une transition de la bande $E_\alpha(\mathbf{k})$ à la bande $E_\beta(\mathbf{k})$ dans la première zone de Brillouin correspond alors dans l'espace $\mathbf{k}$ étendu à une transition entre deux zones de Brillouin. Au § 20 ce type de transition sera étudié dans un cas simple. L'énergie $E(\mathbf{k})$ ainsi définie dans l'espace $\mathbf{k}$ étendu présente, aux frontières de zone de Brillouin, des discontinuités.

Cette représentation dans l'espace $\mathbf{k}$ étendu est commode pour décrire les états monoélectroniques des métaux dont la maille élémentaire contient de nombreux atomes (donc beaucoup d'électrons): α-manganèse, γ-laiton, etc. Dans ce cas, si l'on voulait décrire les états dans la représentation habituelle par bandes, la surface de Fermi serait située au niveau de la troisième ou la quatrième bande.

La solution de (19.2) peut être représentée par des « ondes planes modulées »

$$\psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{kr}), \tag{19.3}$$

où $u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}+\mathbf{n})$ est une fonction périodique, V est le volume du cristal. Les fonctions $\psi_{\mathbf{k}\alpha}$ sont appelées *fonctions de Bloch*. Substituant (19.3) dans (19.2), on constate que les « amplitudes » $u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$ des fonctions de Bloch vérifient l'équation de Schrödinger

$$\left[\frac{(\hat{\mathbf{p}}+\hbar\mathbf{k})^2}{2m} + W(\mathbf{r}) - E_\alpha(\mathbf{k})\right] u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = 0. \tag{19.4}$$

Les effets liés au spin de l'électron dans le cas du mouvement non relativiste dans le champ $W(\mathbf{r})$ apparaissent sous la forme d'un opérateur supplémentaire (opérateur d'interaction spin-orbite [5])

$$W_{\text{sp. o}}(\mathbf{r}, s_z) = \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\sigma \operatorname{grad} W(\mathbf{r})]\, \hat{\mathbf{p}}.$$

Cette expression contient l'opérateur de spin $\mathbf{s} = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma}$, où

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

sont les matrices de Pauli, agissant sur la variable de spin s_z. Ainsi, compte tenu du spin de l'électron, l'équation (19.2) doit être modifiée

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 + W(\mathbf{r}) + W_{\text{sp. o}}(\mathbf{r}, s_z) - E_{\alpha, s_z}(\mathbf{k})\right]\psi_{\mathbf{k}, \alpha, s_z}(\mathbf{r}, s_z) = 0. \quad (19.5)$$

L'invariance par rapport au changement de signe du temps se traduit par $E_{\alpha\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\alpha\downarrow}(-\mathbf{k})$. La fonction de Bloch dans l'équation (19.5) dépend aussi de la variable de spin s_z, de sorte que

$$\psi_{\mathbf{k}, \alpha, s_z}(\mathbf{r}, s_z) = \frac{1}{\sqrt{v}} u_{\mathbf{k}, \alpha, s_z}(\mathbf{r}, s_z) \exp(i\mathbf{kr}).$$

Le nombre quantique s_z représente ici les deux états de spin possibles de l'électron. Compte tenu du spin, l'équation (19.4) devient l'équation de Pauli

$$\left\{\frac{(\hat{\mathbf{p}} + \hbar\mathbf{k})^2}{2m} + W_{\text{l}}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}[\boldsymbol{\sigma}\,\text{grad}\,W(\mathbf{r})](\hat{\mathbf{p}} + \hbar\mathbf{k}) - E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})\right\} \times$$

$$\times u_{\mathbf{k}, \alpha, s_z} = 0. \quad (19.6)$$

$W(\mathbf{r})$ et $u_{\mathbf{k}\alpha}$ étant périodiques, lors de la résolution des équations (19.4) et (19.6), on peut se limiter à une seule maille élémentaire et introduire des conditions de périodicité à sa surface. En première approximation, on peut négliger l'interaction spin-orbite. Dans ce qui suit, limitons-nous à cette approximation.

La fonction $u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$, périodique en $\mathbf{r}$ de période $\mathbf{n}$, peut être développée en série complète de fonctions orthonormées, définies dans le volume v de la maille élémentaire :

$$\varphi_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp(i\mathbf{gr}), \quad \frac{1}{v}\int \exp[i(\mathbf{g} - \mathbf{g}')\mathbf{r}]\, d^3r = \delta_{\mathbf{gg}'}, \quad (19.7)$$

où $\mathbf{g}$ est un vecteur du réseau réciproque. Alors

$$u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{gr}). \quad (19.8)$$

Substituant (19.8) dans (19.4), nous obtenons un système d'équations algébriques par rapport à l'amplitude $A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 - E_{\alpha}(\mathbf{k})\right] A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}) = -\sum_{\mathbf{g}'} \langle \mathbf{g} \mid W \mid \mathbf{g}' \rangle A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}'), \quad (19.9)$$

où

$$\langle \mathbf{g} \mid W \mid \mathbf{g}' \rangle = \frac{1}{v} \int \exp [i (\mathbf{g}' - \mathbf{g}) \mathbf{r}] W(\mathbf{r}) d^3 r. \qquad (19.10)$$

Si la variation du potentiel $W(\mathbf{r})$ est assez faible, dans le second membre de (19.9), on ne conservera que les termes correspondant à deux valeurs $\mathbf{g}$ et $\mathbf{g}'$ voisines. En résolvant le système (19.9), on peut définir la valeur moyenne de l'énergie, de la vitesse et d'autres grandeurs relatives à l'électron. Par exemple l'énergie dans l'état $|\mathbf{k}\alpha\rangle$ est

$$E_\alpha(\mathbf{k}) \equiv \langle \psi_{\mathbf{k}\alpha} \mid H \mid \psi_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = \sum_{\mathbf{g}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}+\mathbf{g})^2 \mid A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}) \mid^2 + \\ + \sum_{\mathbf{g},\, \mathbf{g}'} A^*_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}) \langle \mathbf{g} \mid W \mid \mathbf{g}' \rangle A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}'), \qquad (19.11)$$

la vitesse moyenne est

$$\mathbf{V}_{\mathbf{k}\alpha} \equiv \left\langle \psi_{\mathbf{k}\alpha} \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \right| \psi_{\mathbf{k}\alpha} \right\rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_{\mathbf{g}} (\mathbf{k}+\mathbf{g}) \mid A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}) \mid^2. \qquad (19.12)$$

L'amplitude $A_{\mathbf{k}\alpha}$ varie peu avec le vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Si l'on néglige cette variation, comparant (19.11) et (19.12) nous obtenons

$$\mathbf{V}_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_\alpha(\mathbf{k}). \qquad (19.13)$$

Supposons que l'énergie (19.11), pour une valeur donnée de α, ait un extrémum pour $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Si $\mathbf{k}_0 \neq 0$, cette même valeur est atteinte pour tous les autres points $\mathbf{k}_{0i}$ de la zone de Brillouin formant avec $\mathbf{k}_0$ l'étoile de la représentation $\mathbf{k}$ (voir § 5). Posons $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$. Pour des $\mathbf{q}$ petits, (19.11) peut être remplacée par l'expression approchée

$$E_\alpha(\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}) = E_\alpha(\mathbf{k}_0) + \sum_{\mu,\, \nu} \frac{\hbar^2}{2m^*_{\nu\mu}} q_\mu q_\nu, \qquad (19.14)$$

où

$$\frac{m}{m^*_{\nu\mu}} \equiv \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_\alpha(\mathbf{k})}{\partial q_\nu \, \partial q_\mu} \right)_0 \approx \delta_{\nu\mu} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}} \left[\left(g_\nu \frac{\partial}{\partial q_\mu} + g_\mu \frac{\partial}{\partial q_\nu} \right) \mid A_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{g}) \mid^2 \right]_0. \qquad (19.15)$$

La grandeur $\frac{1}{m^*_{\nu\mu}}$ figurant dans (19.14) est le *tenseur inverse de la masse effective* de l'électron dans la bande énergétique considérée. Le deuxième terme de (19.15) représente la variation effective de la masse de l'électron libre placé dans un potentiel périodique.

Le tenseur inverse de la masse effective est symétrique et, à chaque point extrémal, il peut être rapporté à ses axes principaux. Soit un système de coordonnées x, y, z dirigé suivant ces axes. (19.14) devient

$$E_\alpha(\mathbf{k}) - E_\alpha(\mathbf{k}_0) = \sum_\nu \frac{\hbar^2 q_\nu^2}{2m_\nu}, \quad m_\nu \equiv m_{\nu\nu}, \quad \nu = x, y, z. \tag{19.16}$$

Les valeurs de $\mathbf{q}$ pour lesquelles $E_\alpha(\mathbf{q}) - E_\alpha(\mathbf{k}_0) = E = \text{const}$ constituent dans l'espace $\mathbf{k}$ des surfaces isoénergétiques d'ordre deux $q_x^2/a_x^2 + q_y^2/a_y^2 + q_z^2/a_z^2 = 1$ de demi-axes

$$a_\nu^2 = 2m_\nu^* E/\hbar^2. \tag{19.17}$$

Lorsque $m_x^* \neq m_y^* \neq m_z^* > 0$, cette surface est un ellipsoïde quelconque. Pour $m_x^* = m_y^* < m_z^*$, la surface isoénergétique est un

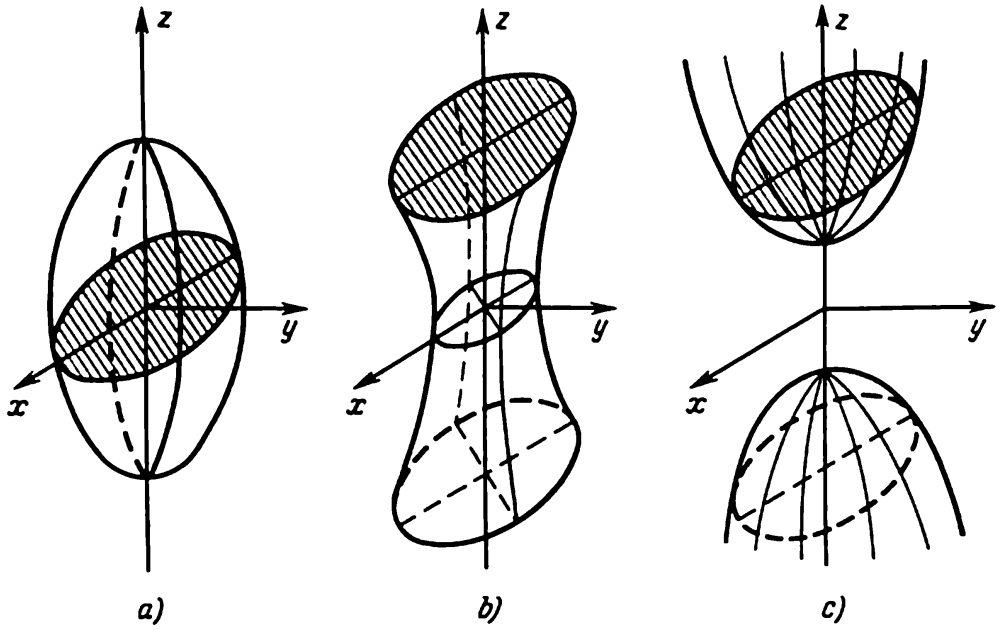


Fig. 22. Surfaces isoénergétiques dans l'espace $\mathbf{k}$.
a) $m_x^* = m_y^* < m_z^* > 0$; b) $m_x^* > 0$, $m_y^* > 0$, $m_z^* < 0$; c) $m_x^* < 0$, $m_y^* < 0$, $m_z^* > 0$.

ellipsoïde de révolution allongé le long de z. Pour $m_x^* = m_y^* > m_z^*$, c'est un ellipsoïde de révolution aplati. Si l'une des masses m_ν^* est négative (par exemple, $m_x^* > 0$, $m_y^* > 0$, $m_z^* < 0$), la surface isoénergétique forme un hyperboloïde à une seule nappe. Si deux masses m_ν^* sont négatives (par exemple $m_x^* < 0$, $m_y^* < 0$, $m_z^* > 0$), l'hyperboloïde présente deux nappes distinctes. La figure 22 illustre les différentes possibilités pour $\mathbf{k}_0 = \mathbf{0}$.

L'hamiltonien de l'équation (19.2)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\mathbf{r}) \tag{19.18}$$

admet donc, lorsque $\mathbf{k}$ est petit ($\mathbf{k}_0 = 0$), les valeurs propres (19.14) et les fonctions propres (19.3). L'hamiltonien effectif

$$H_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\nu=1}^{3}\frac{1}{m_\nu^*}\frac{\partial^2}{\partial x_\nu^2} + E(0), \tag{19.19}$$

où $E(0)$ est la valeur de l'énergie pour $\mathbf{k} = 0$ et $\frac{1}{m_\nu^*}$ le tenseur inverse de la masse effective rapporté aux axes principaux, admettrait les mêmes valeurs propres que (19.18), mais aurait pour fonctions propres $\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{v}}\exp(i\mathbf{kr})$. Pour étudier les états électroniques excités de grande longueur d'onde (d'un électron soumis à un potentiel périodique), il suffit de remplacer dans l'hamiltonien de la particule libre la masse réelle par le tenseur de masse effective.

Si, en plus du champ électrique $W(\mathbf{r})$, l'électron est soumis à un champ extérieur faiblement variable $U(\mathbf{r})$, l'étude des états excités de grande longueur d'onde peut être simplifiée par la transformation

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \to H_{\text{eff}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\nu}\frac{1}{m_\nu^*}\frac{\partial^2}{\partial x_\nu^2} + U(\mathbf{r}) + E(0), \tag{19.20}$$

où l'action du champ périodique $W(\mathbf{r})$ est incluse dans la masse effective de l'électron. Une telle transformation est appelée méthode de la *masse effective*. Les bases rigoureuses de cette méthode ont été données par Pekar (voir, par exemple, [51], § 4).

Pour calculer la variation des valeurs moyennes au cours du temps, il convient d'utiliser la représentation d'Heisenberg pour les équations du mouvement

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\hat{L}\rangle = \langle[L,\ H_{\text{eff}}]\rangle.$$

Utilisons l'hamiltonien (19.20) exprimé dans le modèle de la masse effective. Nous obtenons la vitesse moyenne de l'électron

$$\frac{d}{dt}\langle x_\nu\rangle = \langle[x_\nu,\ H_{\text{eff}}]\rangle = \frac{1}{m_\nu^*}\left\langle -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right\rangle. \tag{19.21}$$

Dans des états d'impulsion donnée $\left\langle -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\nu}\right\rangle = \hat{p}_\nu$.

La variation de l'impulsion moyenne est définie par l'équation

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}_\nu\rangle = -\left\langle\frac{\partial U}{\partial x_\nu}\right\rangle. \tag{19.22}$$

En particulier, pour des états d'impulsion bien déterminée $\langle\hat{p}_\nu\rangle = p_\nu$, l'équation (19.22) devient

$$\frac{d}{dt}p_\nu = -\left\langle\frac{\partial U}{\partial x_\nu}\right\rangle. \tag{19.23}$$

Si $U(r) = -e\varphi$, où φ est le potentiel scalaire correspondant à un champ électrique E, l'équation (19.23) devient

$$\frac{d}{dt} p_v = e \left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial x_v} \right\rangle = -eE_v. \qquad (19.24)$$

Il ne faut pas oublier que les équations (19.21) à (19.24) sont valables seulement lorsque l'on utilise l'hamiltonien effectif (19.19) avec une valeur constante de la masse effective m_v^*, c'est-à-dire pour des régions de l'espace $\mathbf{k}$, où $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})$ admet un extrémum. Dans les régions extrémales absolues, les valeurs principales du tenseur inverse de masse effective ont un signe déterminé (négatif au voisinage d'un maximum, positif au voisinage d'un minimum).

En réalité, le mouvement d'un électron dans un cristal est décrit par un paquet d'ondes, c'est-à-dire par une superposition d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont voisins d'une valeur donnée $\mathbf{k}_0$. La vitesse moyenne de l'électron dans cet état est la vitesse de groupe du paquet *) (voir [5], § 3):

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}_0) = \frac{1}{\hbar} [\mathrm{grad}_{\mathbf{k}} E_\alpha(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} \equiv \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E_\alpha(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}. \qquad (19.24a)$$

Comme la vitesse de groupe est définie par le gradient d'énergie dans l'espace $\mathbf{k}$, elle est toujours dirigée normalement à la surface isoénergétique. Si la surface isoénergétique est ellipsoïdale, la direction de la vitesse $\mathbf{v}(\mathbf{k}_0)$ coïncide avec celle de la quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}_0$, mais seulement pour les trois directions principales (voir formule (19.21)). Dans les autres cas, $\mathbf{v}(\mathbf{k}_0)$ et $\hbar\mathbf{k}_0$ ne sont pas colinéaires. D'une manière générale, $\mathbf{v}(\mathbf{k}_0)$ est une fonction périodique composée de $\mathbf{k}_0$.

19.1. Etats localisés de l'électron dans un cristal. Dans un cristal idéal, l'hamiltonien de l'équation (19.2) est périodique $H_0(\mathbf{r}) = H_0(\mathbf{r} + \mathbf{n})$. Les états stationnaires sont des fonctions de Bloch:

$$\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\, u_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

où $V = Nv$ représente le volume du cristal, constitué de N mailles élémentaires. Les fonctions $\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ correspondant à un état d'énergie $\varepsilon_\alpha(\mathbf{k})$ et de quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$ parcourant N valeurs discrètes sont

---

*) Si $\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3} \mathbf{e}_i k_i$, où $\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$, la différentiation vectorielle doit être comprise de la manière suivante:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \equiv \mathrm{grad}_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{i=1}^{3} \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial k_i}.$$

complètement délocalisées, de sorte que

$$|\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{n})|^2,$$

où n est un vecteur du réseau réciproque. Les fonctions de Bloch sont normalisées par les conditions

$$\int \psi^*_{\alpha'\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\,\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,d^3r = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\alpha'}, \quad \frac{1}{v}\int_v u^*_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,u_{\alpha'\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,d^3r = \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Supposons à présent qu'en un point $\mathbf{r}_0$ du réseau, il y ait une perturbation locale de la périodicité (atome d'un autre type, lacune, etc.), caractérisée par une énergie potentielle locale $w(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$. L'équation de Schrödinger définissant les états stationnaires de ce cristal est

$$[H_0 + w(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) - E]\,\Psi(\mathbf{r}) = 0. \tag{19.25}$$

Développons cette solution générale en série de fonctions de Bloch $\psi_{\alpha\mathbf{k}}$ relatives à une bande énergétique donnée $e_\alpha(\mathbf{k})$:

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{19.26}$$

Nous obtenons un système de N équations algébriques définissant l'énergie du cristal imparfait correspondant à l'énergie $e_\alpha(\mathbf{k})$ du cristal idéal

$$[E - e_\alpha(\mathbf{k})]\,a_{\mathbf{k}_1} - \sum_{\mathbf{k}} w^{(\alpha)}_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}} = 0, \tag{19.27}$$

où

$$w^{(\alpha)}_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}} = \int \psi^*_{\alpha\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})\,w(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\,\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,d^3r.$$

Si l'énergie potentielle $w(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ diffère de zéro seulement dans un petit volume v_0, nous pouvons utiliser le théorème de la moyenne et écrire

$$w^{(\alpha)}_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}} \approx \psi^*_{\alpha\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}'_0)\,\psi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}'_0)\,w_0v_0, \tag{19.28}$$

où

$$w_0v_0 = \int w(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\,d^3r,$$

$\mathbf{r}'_0$ étant un point quelconque du volume v_0. Pour simplifier les calculs ultérieurs, posons $r'_0 = 0$.

Substituons (19.28) dans (19.27). Compte tenu de (19.26), nous trouvons

$$a_{\mathbf{k}} = w_0v_0\psi^*_{\alpha\mathbf{k}}(0)\,\Psi_\alpha(0)\,[E - e_\alpha(\mathbf{k})]^{-1}. \tag{19.29}$$

Utilisons ce résultat ainsi que la relation (19.28) pour transformer l'expression (19.27):

$$\frac{1}{w_0 v_0} = \frac{b}{V} \frac{1}{\sum\limits_{\mathbf{k}} [E - \varepsilon_\alpha(\mathbf{k})]}, \tag{19.30}$$

où

$$\frac{b}{V} \approx |\psi_{\alpha \mathbf{k}}(0)|^2 = \frac{|u_{\alpha \mathbf{k}}(0)|^2}{V}.$$

L'équation (19.30) définit de nouveaux niveaux énergétiques. Lorsque $\mathbf{k}$ parcourt les N valeurs (19.30) se présente sous la forme d'une équation algébrique de rang N. Elle admet par conséquent N racines.

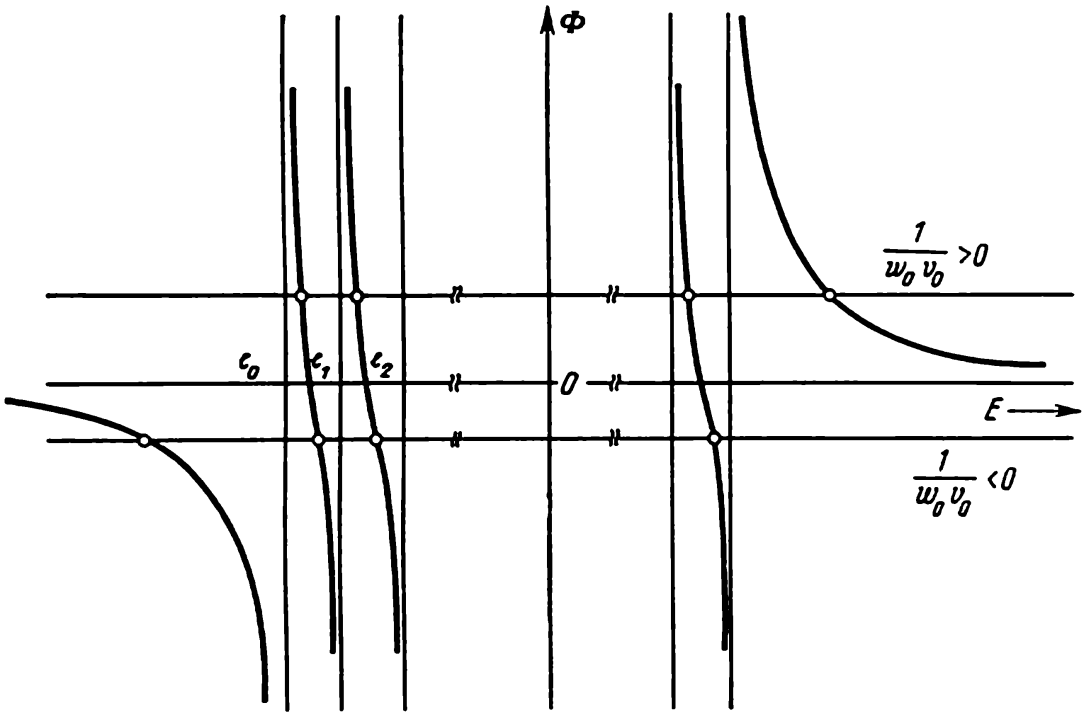


Fig. 23. Résolution graphique de l'équation $\Phi(E) = \frac{1}{w_0 v_0}$

Soient $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_{N-1}$ les énergies discrètes, classées par ordre croissant, de la structure de bandes. La fonction

$$\Phi(E) \equiv \frac{b}{V} \sum_{\mathbf{k}} [E - \varepsilon_\alpha(\mathbf{k})]^{-1} \tag{19.31}$$

est représentée en traits forts sur la figure 23. Les racines de l'équation (19.30) sont définies par l'intersection de ces courbes avec les droites horizontales d'ordonnée $(w_0 v_0)^{-1}$. Pour $(w_0 v_0) < 0$, tous les niveaux E_l hormis le niveau le plus bas E_0 ne changent pratiquement

pas: chacun d'eux est disposé entre deux niveaux non perturbés proches

$$\varepsilon_\alpha(\mathbf{k}_l) < E_{l+1} < \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}_{l+1}).$$

Le niveau E_0 se dissocie de la bande. Au contraire, pour $w_0 v_0 > 0$, c'est le niveau supérieur qui est exclu de la bande.

Pour obtenir les caractéristiques analytiques du niveau ainsi isolé, considérons simplement un cristal unidimensionnel avec N nœuds distants de a. Le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ parcourt alors N valeurs absolues: $k_l = \frac{2\pi l}{Na}$, $l = 0, \pm 1, \ldots, \frac{N}{2}$. Supposons en outre que

$$\varepsilon_\alpha(k_l) = \varepsilon_0 + M(1 - \cos k_l a), \quad M > 0, \tag{19.32}$$

où ε_0 est le bas de la bande de conduction, M la largeur de la bande de conduction. Pour ces valeurs la fonction (19.31) devient

$$\Phi(E) = \frac{b}{MV} \sum_{\mathbf{k}} [A(E) + \cos ka]^{-1}, \tag{19.33}$$

où

$$A(E) \equiv (E - \varepsilon_0 - M)/M.$$

Dans (19.33), passons de la sommation sur $\mathbf{k}$ à l'intégration $\left(\sum_{\mathbf{k}} \Rightarrow \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ldots dx\right)$:

$$\Phi(E) = \frac{b}{2\pi M v} \int_0^{2\pi} \frac{dx}{A(E) + \cos x} = \frac{b}{Mv} \frac{A(E)}{|A(E)|} [A^2(E) - 1]^{-1/2}, \tag{19.34}$$

si $|A(E)| > 1$. Substituons (19.34) dans l'équation (19.30):

$$E_0 = \varepsilon_0 + M\left[1 + \frac{w_0}{|w_0|} \sqrt{1 + \left(\frac{b w_0 v_0}{Mv}\right)^2}\right]. \tag{19.35}$$

Par conséquent, si $w_0 < 0$, le niveau inférieur s'écarte d'autant plus de la bande que la largeur M est grande et que le rapport $\frac{bw_0}{M}$ est grand. Pour $w_0 > 0$, c'est le niveau supérieur qui s'écarte de manière identique de la bande.

Calculons à présent la fonction d'onde du niveau dissocié. Substituons (19.29) dans (19.26). Compte tenu de la forme des fonctions de Bloch, nous poserons $u_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx u_\alpha(0)$, ce qui donne

$$\psi_\alpha(z) = \psi_\alpha(-z) = \frac{B}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp(ikz)}{A(E_0) + \cos ka}.$$

Passons de la sommation sur k à l'intégration. Pour $z > 0$ nous obtenons

$$\zeta(z) \equiv \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp(ikz)}{A(E_0)+\cos ka} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\exp\left(i\frac{z}{a}x\right)dx}{A(E_0)+\cos x} =$$

$$= [A^2(E_0)-1]^{-1}\left(\sqrt{A^2(E_0)-1} - |A(E_0)|\right)^{z/a}. \quad (19.36)$$

Tant que $|A(E_0)| > 1$, la fonction $3\zeta(z)$ conservera l'allure de la figure 24. Ici $|A(E_0)|$ est pris égal à 2. Par conséquent, dans l'état d'énergie E_0, l'électron est localisé au voisinage du défaut. Ces états sont appelés *localisés*.

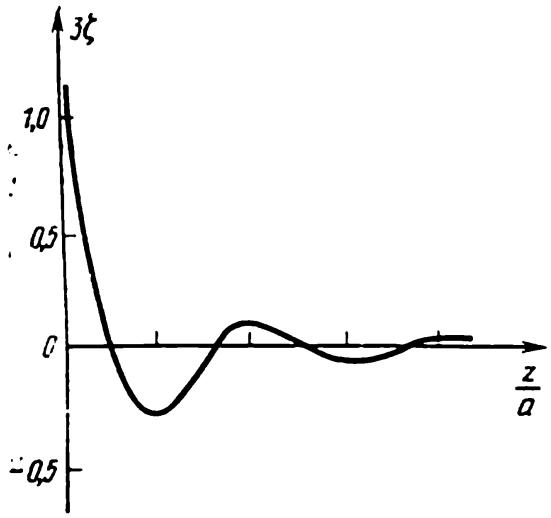


Fig. 24. Graphe de la fonction $3\zeta(z)$.

§ 20. Méthodes approchées de calcul d'états monoélectroniques

Même lorsque nous connaissons la forme de la fonction $W(\mathbf{r})$, le calcul théorique des lois de dispersion $E_\alpha(\mathbf{k})$ et des fonctions d'onde $u_{\mathbf{k}\alpha}$ des états monoélectroniques dans les solides se heurte à de grosses difficultés mathématiques. On ne peut surmonter ces difficultés que dans les cas les plus simples, par des méthodes d'approximation. Nous étudierons les deux méthodes le plus souvent employées: la méthode des électrons quasi libres et des liaisons fortes, et la méthode faisant intervenir le calcul du tenseur inverse de masse effective de l'électron au voisinage des extréma de la fonction $E_\alpha(\mathbf{k})$.

20.1. Calcul de la masse effective de l'électron. Dans certains cas, au voisinage des extréma de la fonction $E_\alpha(\mathbf{k})$, on peut calculer le tenseur inverse de la masse effective par la méthode des perturbations. Supposons pour simplifier que l'extrémum étudié se trouve au voisinage de la valeur $\mathbf{k}_0 = 0$. Ecrivons l'équation de Schrödinger (19.4) sous la forme

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + W(\mathbf{r}) - e_\alpha(\mathbf{k})\right] u_{\mathbf{k}\alpha} = -\frac{\hbar\mathbf{k}}{m}\hat{\mathbf{p}}u_{\mathbf{k}\alpha}, \quad (20.1)$$

où

$$e_\alpha(\mathbf{k}) = E_\alpha(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}. \quad (20.2)$$

Pour les faibles valeurs de $\mathbf{k}$, le second membre de (20.1) peut être considéré comme une faible perturbation. Supposons que l'on

puisse résoudre (20.1) sans second membre dans une maille élémentaire :

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2+W(\mathbf{r})-\mathrm{e}_\alpha^{(0)}\right]u_\alpha^{(0)}=0. \tag{20.3}$$

Si le niveau $\mathrm{e}_\alpha^{(0)}$ n'est pas dégénéré, les solutions de (20.1) au premier ordre d'approximation de la méthode des perturbations est

$$u_{\mathbf{k}\alpha}=u_\alpha^{(0)}-\frac{\hbar}{m}\sum_{\mu,\,\alpha'}\frac{k_\mu u_{\alpha'}^{(0)}\langle u_{\alpha'}^{(0)}\mid\hat{p}_\mu\mid u_\alpha^{(0)}\rangle}{\mathrm{e}_{\alpha'}^{(0)}-\mathrm{e}_\alpha^{(0)}}. \tag{20.4}$$

La sommation est effectuée sur les valeurs $\mu = x, y, z$ et sur tous les états α' ($\neq\alpha$) de l'équation (20.3). Pour tous les cristaux centrosymétriques, les éléments matriciels diagonaux $\langle u_\alpha^{(0)}\mid\hat{p}_\mu\mid u_\alpha^{(0)}\rangle$ sont nuls. Conservant les termes quadratiques en $\mathbf{k}$, on trouve pour la bande d'énergie α

$$E_\alpha(\mathbf{k})=\mathrm{e}_\alpha^{(0)}+\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{m}+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{\nu,\,\mu,\,\alpha'}\frac{\langle u_\alpha^{(0)}\mid\hat{p}_\nu\mid u_{\alpha'}^{(0)}\rangle\langle u_{\alpha'}^{(0)}\mid\hat{p}_\mu\mid u_\alpha^{(0)}\rangle k_\nu k_\mu}{\mathrm{e}_\alpha^{(0)}-\mathrm{e}_{\alpha'}^{(0)}}. \tag{20.5}$$

Comparant (20.5) à (19.14) on trouve pour le tenseur inverse de la masse effective

$$\frac{m}{m^*_{\nu\mu}}=\delta_{\nu\mu}+\frac{2}{m}\sum_{\alpha'}\frac{\langle u_\alpha^{(0)}\mid\hat{p}_\nu\mid u_{\alpha'}^{(0)}\rangle\langle u_{\alpha'}^{(0)}\mid\hat{p}_\mu\mid u_\alpha^{(0)}\rangle}{\mathrm{e}_\alpha^{(0)}-\mathrm{e}_{\alpha'}^{(0)}}.$$

On constate que les états d'énergies $\mathrm{e}_{\alpha'}^{(0)}<\mathrm{e}_\alpha^{(0)}$ contribuent positivement à la somme, et les états $\mathrm{e}_{\alpha'}^{(0)}>\mathrm{e}_\alpha^{(0)}$ négativement. C'est pourquoi le tenseur inverse de la masse effective peut être tant positif que négatif. L'influence de l'état α' sur la masse effective de l'électron dans l'état α est d'autant plus grande que la différence $|\mathrm{e}_\alpha^{(0)}-\mathrm{e}_{\alpha'}^{(0)}|$ est petite.

Si le niveau $\mathrm{e}_\alpha^{(0)}$ est dégénéré, pour calculer les fonctions d'onde E_α et $u_{\mathbf{k}\alpha}$, il convient d'utiliser la théorie des perturbations pour des états dégénérés.

Pour illustrer ce calcul du tenseur inverse de la masse effective de l'électron, considérons par exemple un cristal uniaxe. Soit z l'axe de symétrie (dont l'ordre est au moins égal à 3). L'énergie de l'état fondamental, décrit par la fonction d'onde symétrique $|s\rangle$, sera choisie comme origine des énergies. Soit $\mathrm{e}'^{(0)}$ l'énergie d'un état doublement dégénéré de fonctions d'onde $|x\rangle$ et $|y\rangle$, se transformant dans les opérations de symétrie du cristal comme les coordonnées x et y. Soit $\mathrm{e}_1^{(0)}$ l'énergie de l'état de fonction d'onde $|z\rangle$. Nous supposerons que les autres états ont une énergie nettement supérieure. L'énergie de l'électron dans la bande correspondant à l'état

$|s\rangle$ est, conformément à (20.5), égale à

$$E_0'(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{m^2\mathfrak{e}^{(0)}} |A|^2 (k_x^2 + k_y^2) - \frac{\hbar^2}{m^2\mathfrak{e}_1^{(0)}} |B|^2 k_z^2,$$

où

$$A = \langle s | \hat{p}_x | x\rangle = \langle s | \hat{p}_y | y\rangle, \quad B = \langle s | \hat{p}_z | z\rangle.$$

Le tenseur inverse de la masse électronique effective de cette bande est donc donné par

$$\frac{m}{m_x^*} = \frac{m}{m_y^*} = 1 - \frac{|A|^2}{\mathfrak{e}}, \qquad \frac{m}{m_z^*} = 1 - \frac{|B|^2}{\mathfrak{e}_1},$$

20.2. Approximation des électrons presque libres. Supposons que le potentiel périodique figurant dans l'équation de Schrödinger des états monoélectroniques ait une amplitude faible. Utilisons la méthode des perturbations. A l'approximation d'ordre zéro, l'hamiltonien est $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$. Ses valeurs propres sont $\mathfrak{e}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}$. Quel que soit $\mathbf{k}$, elles sont dégénérées, puisque à une valeur $\mathfrak{e}(\mathbf{k})$ correspondent toutes les fonctions $\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{kr}}$ dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est tel que $|\mathbf{k}| = k$. Les éléments matriciels de l'opérateur de perturbation $W(\mathbf{r})$ correspondent à deux états différant d'un vecteur du réseau réciproque. En réalité *)

$$W_{\mathbf{kk}'} = \frac{1}{V}\int_V \exp[i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}]\, W(\mathbf{r})\, d^3r = \begin{cases} W_g, & \mathbf{k}' = \mathbf{k}+\mathbf{g}, \\ 0, & \mathbf{k}' \neq \mathbf{k}+\mathbf{g}, \end{cases}$$

où $\mathbf{g}$ est un vecteur du réseau réciproque. La condition $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$ pour $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ est équivalente à la condition

$$\mathbf{kg} = \frac{1}{2}\mathbf{g}^2$$

pour tous les vecteurs $\mathbf{k}$ situés aux bords de la zone de Brillouin.

---

*) Démonstration. Si $W(\mathbf{r}) = W(\mathbf{n}+\mathbf{r})$, alors

$$\int_V \exp(i\mathbf{kr})\, W(\mathbf{r})\, d^3r = \sum_{\mathbf{n}} \int_v \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}+\rho)]\, W(\mathbf{n}+\rho)\, d^3\rho =$$

$$= \sum \exp(i\mathbf{kn}) \int_v \exp(i\mathbf{k}\rho)\, W(\rho)\, d^3\rho =$$

$$= \begin{cases} N\int_v \exp(i\mathbf{k}\rho)\, W(\rho)\, d^3\rho, & \mathbf{k} = \mathbf{g}, \\ 0, & \mathbf{k} \neq \mathbf{g}. \end{cases}$$

Dans un cristal unidimensionnel, les états sont doublement dégénérés. Les éléments matriciels non nuls sont

$$W_{k,-k} = W^*_{-k,k} \equiv W_g = \frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} W(x) \exp\left(i\frac{2\pi n x}{a}\right) dx$$

pour $k = \frac{1}{2}\, g = \frac{n\pi}{a}$, $n = \pm 1, \pm 2, \ldots$ C'est pourquoi, pour chaque valeur de k, on doit chercher les solutions de l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + W(x) - E\right]\psi(x) = 0$$

sous la forme

$$\psi = a\varphi_k + b\varphi_{-k}, \quad \varphi_k \equiv \frac{1}{\sqrt{a}} \exp(ikx).$$

Nous obtenons alors le système de deux équations

$$[E - \mathfrak{e}(k)]\, a + W_g b = 0, \quad \mathfrak{e}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

$$W_g^* a + [E - \mathfrak{e}(k)]\, b = 0.$$

Ce système admet deux solutions

$$\begin{aligned} E_1 &= \mathfrak{e}(k) - \sqrt{|W_g|^2} \text{ pour la fonction } \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx, \\ E_2 &= \mathfrak{e}(k) + \sqrt{|W_g|^2} \text{ pour la fonction } \psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos kx. \end{aligned} \tag{20.6}$$

Ainsi, aux frontières de la zone de Brillouin apparaît une discontinuité spectrale égale à $2\sqrt{|W_g|^2}$. Les énergies (20.6) sont définies pour toutes les valeurs des vecteurs d'onde **k** (voir le schéma dans l'espace **k** élargi de la figure 25, *a*). En utilisant la propriété de périodicité de l'énergie et la propriété d'équivalence des vecteurs d'onde différant d'un vecteur d'onde **g** du réseau réciproque, on peut transformer l'énergie E (**k**) en une fonction multiforme E_α (**k**) de vecteurs d'onde réduits **k** (fig. 25, *b*). Dans ce cas, les états énergétiques se divisent en bandes quasi continues. Les états situés à la frontière de la zone de Brillouin correspondent à des ondes stationnaires. Si l'on s'éloigne de la frontière de la zone, le rôle des perturbations devient négligeable.

Dans un cristal tridimensionnel, pour tous les points de la frontière de la zone de Brillouin correspondant aux principales directions, le spectre énergétique présente des discontinuités.

Pour la majorité des métaux composés d'atomes à couches internes complètes et à couches externes *ns* et *np* incomplètes, les états *s* et *p* participent à la conduction. Dans ce cas, la surface de Fermi diffère peu de la surface de Fermi calculée dans le modèle des électrons presque libres.

Les calculs plus complets de la structure de bandes de ces métaux, dans l'approximation des électrons presque libres, font l'objet de la *méthode du pseudo-potentiel* de Heine et autres (voir [58]). Dans cette méthode, l'interaction de l'électron de conduction avec le

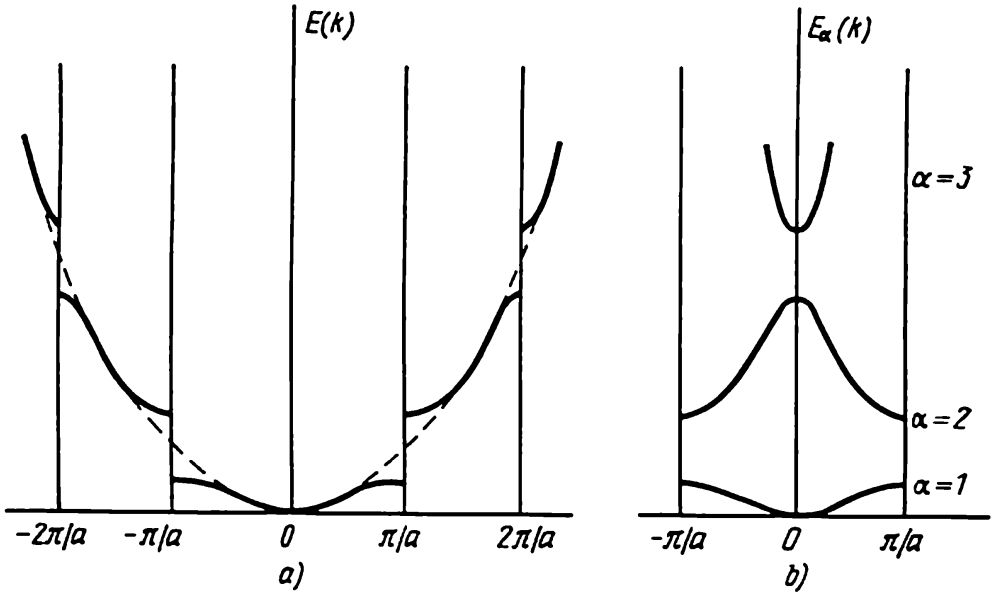


Fig. 25. Energie des états monoélectroniques en fonction du vecteur d onde. a) Représentation dans l'espace k élargi, b) énergie en fonction du vecteur d'onde réduit.

reste de l'atome est décrite par un pseudo-potentiel effectif. Le pseudo-potentiel est choisi de manière à ce que ses fonctions propres et son énergie soient voisines des fonctions et des énergies de l'électron de valence de l'atome.

20.3. L'approximation des liaisons fortes. Dans les métaux nobles et les métaux de transition, dans les terres rares et les actinides, les électrons des couches internes incomplètes *d* et *f* participent à la conduction. Dans ce cas le modèle des électrons presque libres ne convient absolument pas. Pour étudier la structure en bandes de ces métaux on peut utiliser différentes approximations. Nous considérerons ici la méthode la plus simple, l'*approximation des liaisons fortes*.

Supposons que l'énergie potentielle d'interaction de l'électron avec l'ion occupant le nœud n soit représentée par la fonction $W(\mathbf{r}-\mathbf{n})$. Supposons que l'on connaisse la solution de l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+W(\mathbf{r}-\mathbf{n})-\varepsilon_\alpha\right]\varphi_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{n})=0, \qquad (20.7)$$

où n sont les vecteurs du réseau.

La liaison forte correspond au cas où, en première approximation, on peut négliger le recouvrement des fonctions d'onde de l'équation (20.7) relatives à des nœuds différents du réseau. L'approximation des liaisons fortes peut décrire l'état fondamental et les premiers états excités (20.7). L'expression mathématique de cette approximation est

$$\int \varphi_\alpha^* (\mathbf{r}-\mathbf{n})\, \varphi_\beta (\mathbf{r}-\mathbf{n}')\, d^3r \approx 0 \quad \text{pour} \quad \mathbf{n} \neq \mathbf{n}'. \tag{20.8}$$

En raison de l'invariance par translation, les fonctions $\varphi_\alpha (\mathbf{r})$ vérifient la relation:

$$\varphi_\alpha (\mathbf{r}) = \varphi_\alpha (\mathbf{r} + \mathbf{n}). \tag{20.9}$$

Dans un cristal comprenant un ion par maille élémentaire, l'énergie potentielle de l'électron est

$$W(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r}+\mathbf{m}) = \sum_{\mathbf{n}} w(\mathbf{r}+\mathbf{n}). \tag{20.10}$$

L'hamiltonien du cristal est donc

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + W(\mathbf{r}). \tag{20.11}$$

Si e_α est un niveau d'énergie non dégénéré de l'équation (20.7), il correspond en première approximation à la fonction d'onde $\varphi_\alpha (\mathbf{r})$ N fonctions d'onde de Bloch

$$\psi_{\mathbf{k}\alpha} (\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}}\, \varphi_\alpha (\mathbf{r}-\mathbf{n}), \tag{20.12}$$

chacune d'elles étant caractérisée par un vecteur d'onde situé dans la première zone de Brillouin (N est le nombre de mailles élémentaires du cristal). L'énergie correspondant à (20.12) sera

$$E_\alpha (\mathbf{k}) = \langle \psi_{\mathbf{k}\alpha} \mid H \mid \psi_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = e_\alpha - \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \tilde{w}_{\mathbf{n}}, \tag{20.13}$$

où

$$\begin{gathered} \tilde{w}_{\mathbf{n}} = -\int \varphi^* (\mathbf{r}+\mathbf{n}) [W(\mathbf{r}) - w(\mathbf{r})]\, \varphi(\mathbf{r})\, d^3r, \\ W(\mathbf{r}) - w(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}\neq 0} w(\mathbf{r}-\mathbf{m}). \end{gathered} \tag{20.14}$$

Chaque niveau « atomique » e_α non dégénéré dans le cristal devient une bande énergétique quasi continue. Les éléments matriciels (20.14) s'amortissent rapidement lorsque $|\mathbf{n}|$ augmente. C'est pourquoi dans la somme (20.13) on peut se contenter des ions les plus proches du point $\mathbf{n} = 0$. La forme explicite des fonctions $E_\alpha (\mathbf{k})$ dépend des fonctions d'onde en dehors de la carcasse des atomes et de la distance entre les atomes les plus proches. La largeur des bandes

d'énergie permises est faible lorsque l'état correspondant α est représenté par une fonction d'onde très localisée.

Le calcul de (20.13) dans un cristal cubique simple de constante $a = |\mathbf{a}_i|$ $(i = x, y, z)$ donne, lorsque l'on ne tient compte que des plus proches voisins

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = \varepsilon_\alpha - w_0 - 2w_a[\cos(\mathbf{k}a_x) + \cos(\mathbf{k}a_y) + \cos(\mathbf{k}a_z)], \quad (20.15)$$

où

$$w_0 = -\int \varphi^*(\mathbf{r})[W(\mathbf{r}) - w(\mathbf{r})]\varphi(\mathbf{r})\,d^3r,$$
$$w_a = -\int \varphi^*(\mathbf{r}+\mathbf{a})[W(\mathbf{r}) - w(\mathbf{r})]\varphi(\mathbf{r})\,d^3r. \quad (20.16)$$

L'énergie potentielle $W(\mathbf{r}) - w(\mathbf{r})$ est négative, donc w_0 est positif. w_a peut être soit positif, soit négatif. Dans les états atomiques s $w_a > 0$. La largeur des bandes énergétiques quasi continues (20.15) est égale à $12\,|w_a|$. Pour des états de grande longueur d'onde, c'est-à-dire lorsque $ka \ll 1$, l'expression (20.15) peut être remplacée par l'expression approchée

$$E_\alpha(\mathbf{k}) = \varepsilon_\alpha - w_0 - 6w_a + w_a a^2\mathbf{k}^2. \quad (20.17)$$

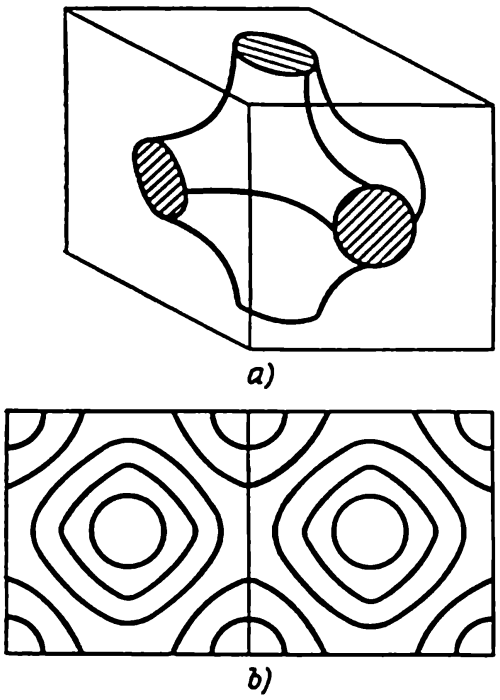
La masse effective de l'électron dans la région du centre de zone est donc représentée par l'expression

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 w_a}. \quad (20.18)$$

Le signe de la masse effective de l'électron au centre de la zone de Brillouin est donné par le signe de w_a.

Dans la région centrale de la zone de Brillouin, les surfaces isoénergétiques de l'électron ont une forme sphérique. Cependant, lorsque $|\mathbf{k}|$ augmente, ces sphères se déforment selon la formule (20.15). L'une de ces surfaces isoénergétiques est représentée sur la figure 26, *a*. L'intersection de plusieurs surfaces isoénergétiques avec le plan $k_z = 0$ est représentée sur la figure 26, *b*. Aux frontières de la zone de Brillouin, définies par $k_i = \pm\pi/a$, les dérivées

$$\frac{\partial E_\alpha(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}_i} = 2aw_a \sin(\mathbf{k}_i a_i) \quad 0.$$



a)

b)

Fig. 26. Surfaces isoénergétiques dans un réseau cubique simple.

a) Surface isoénergétique dans l'espace $\mathbf{k}$, b) sections des surfaces isoénergétiques par le plan $k_z = 0$.

La surface isoénergétique coupe donc les faces de la première zone de Brillouin suivant un angle droit.

Au voisinage des huit sommets de la zone de Brillouin, c'est-à-dire pour

$$\mathbf{k}=\frac{\pi}{a^2}(\pm \mathbf{a}_x \pm \mathbf{a}_y \pm \mathbf{a}_z)-\mathbf{q}, \quad \mathbf{qa} \ll 1,$$

(les signes plus et moins sont à prendre dans un ordre quelconque), l'énergie de l'électron est

$$E_\alpha(\mathbf{q})=\mathrm{e}_\alpha-w_0+2w_\alpha[\cos(\mathbf{qa}_x)+\cos(\mathbf{qa}_y)+\cos(\mathbf{qa}_z)]\approx$$
$$\approx \mathrm{e}_\alpha-w_0+6w_\alpha-w_\alpha\mathbf{a}^2\mathbf{q}^2. \quad (20.19)$$

Donc, au voisinage des sommets de la zone de Brillouin, la surface isoénergétique est aussi sphérique. La masse effective de l'électron est m^* (où m^* est la masse effective de l'électron au centre $\mathbf{k}=0$).

Si le niveau d'énergie e_α de l'équation (20.7) est l fois dégénéré (il lui correspond l fonctions d'onde $\varphi_{\alpha f}$ ($f=1, 2, \ldots, l$)), la solution de l'équation de Schrödinger correspondant à l'opérateur (20.11) doit être cherchée en première approximation sous la forme

$$\Phi=\sum_{f=1}^{l} A_f\varphi_{\mathbf{k}\alpha f}(\mathbf{r}), \quad (20.20)$$

où

$$\varphi_{\mathbf{k}\alpha f}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{kn}}\varphi_{\alpha f}(\mathbf{r}-\mathbf{n}). \quad (20.21)$$

Les coefficients inconnus A_f dans (20.20) sont déterminés par le système d'ordre l

$$\sum_{f'=1}^{l}[\langle \mathbf{k}\alpha f \mid H \mid \mathbf{k}\alpha f'\rangle-\delta_{ff'}E_\alpha(\mathbf{k})]A_{f'}=0.$$

Ce système admet une solution non triviale pour certaines valeurs de l'énergie $E_{\alpha\nu}(\mathbf{k})$ ($\nu=1, 2, \ldots, l$), α et $\mathbf{k}$ étant fixés. Donc à chaque niveau l fois dégénéré du cristal, il correspond l bandes énergétiques quasi continues dont certaines peuvent se recouvrir totalement ou partiellement.

§ 21. Deuxième quantification d'un système d'électrons

Nous avons montré au § 19 que les états monoélectroniques du cristal sont caractérisés par les fonctions d'onde $\psi_{\mathbf{k}\alpha s_z}(\mathbf{r}, s_z)$ et les énergies $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})$ solutions de l'équation (19.5), où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde réduit, s_z le spin et α les autres nombres quantiques caractérisant l'état monoélectronique du cristal. Par la suite, pour simpli-

fier l'ensemble des nombres quantiques $\mathbf{k}$, α, s_z sera désigné par une seule lettre λ. A l'énergie monoélectronique E_λ correspondra donc la fonction d'onde ψ_λ.

Le champ moyen $W(\mathbf{r})$ de l'équation (19.5) représente l'interaction d'un électron donné avec tous les autres électrons et les noyaux du cristal. C'est pourquoi E_λ et ψ_λ ne caractérisent pas véritablement des états électroniques, mais des états de *quasi-particules*, que nous appellerons traditionnellement électrons. Ces quasi-particules sont des fermions et présentent, comme les électrons, un spin 1/2. Il convient cependant de ne pas oublier que la quasi-particule-électron reflète les caractéristiques de tout le cristal et ne coïncide pas avec l'électron libre. Si nous négligeons l'interaction résiduelle W_r (§ 19), les quasi-particules-électrons n'interagissent pas, autrement dit les états ψ_λ sont indépendants.

Les fonctions ψ_λ constituent un système complet de fonctions orthonormées par les conditions:

$$\sum_{\alpha} \int \psi^*_\lambda(\mathbf{r}, s_z)\, \psi_{\lambda'}(\mathbf{r}, s_z)\, d^3r = \delta_{\lambda\lambda'}. \tag{21.1}$$

Dans l'approximation monoélectronique, l'hamiltonien des N électrons du cristal est

$$H = \sum_{i=1}^{N} H(\mathbf{r}_i, s_{zi}), \tag{21.2}$$

où $H(\mathbf{r}_i, s_{zi})$ est l'hamiltonien de l'équation (19.5) relative à l'électron i.

Les états de mouvement des N électrons du cristal sont décrits par des fonctions d'onde dépendant de $4N$ coordonnées (trois coordonnées d'espace et une de spin pour chaque quasi-particule). Cette fonction doit être antisymétrique par rapport à la permutation d'une paire quelconque de quasi-particules-fermions. On peut construire cette fonction en antisymétrisant les produits des N fonctions ψ_λ caractérisant chacune les états de mouvement d'une quasi-particule. Cependant, en raison de l'identité des électrons, une telle description apparaît excessivement détaillée.

On utilise en général une autre représentation *par les nombres d'occupation des fermions* ([5], § 86). En vertu du principe de Pauli, chaque état monoélectronique ψ_λ (compte tenu du spin) contient au maximum un électron. On peut donc décrire complètement l'état des N électrons du système en précisant simplement quels sont les états monoélectroniques occupés.

Dans la représentation des nombres d'occupation, toutes les grandeurs physiques s'expriment en fonction des opérateurs de création α^+_λ et d'annihilation α_λ des particules dans l'état ψ_λ. L'état

normalisé vide sera noté $|\,0\rangle$. Il est donné par la condition

$$\alpha_\lambda\,|\,0\rangle = 0 \text{ pour tous les } \lambda. \tag{21.3}$$

L'état du système à N électrons, dans lequel un électron occupe chacun des états $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_N$, est décrit par la fonction

$$\alpha^+_{\lambda_1}\alpha^+_{\lambda_2}\ldots\alpha^+_{\lambda_N}\,|\,0\rangle. \tag{21.4}$$

Cette fonction doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Pour cela il faut et il suffit que

$$\{\alpha_\lambda, \alpha^+_{\lambda'}\} = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad \{\alpha_\lambda, \alpha_{\lambda'}\} = 0, \tag{21.5}$$

où

$$\{a, b\} \equiv ab + ba.$$

L'opérateur du nombre d'électrons dans l'état ψ_λ a la forme

$$\hat{N}_\lambda = \alpha^+_\lambda\alpha_\lambda. \tag{21.6}$$

Dans l'état fondamental (température absolue nulle), les électrons occupent N états monoélectroniques ψ_λ, dont l'énergie E_λ vérifie $E_\lambda \leqslant E_F$. Tous les états d'énergie $E_\lambda > E_F$ sont vides. L'énergie limite E_F s'appelle *énergie de Fermi*. Numérotons les états d'énergie E_λ croissante par l'index λ_i ($E_\lambda \leqslant E_F$). L'énergie de l'état fondamental est

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N} E_{\lambda_i}. \tag{21.7}$$

La fonction d'onde correspondante est

$$|\,\varphi_0\rangle = \alpha^+_{\lambda_1}\alpha^+_{\lambda_2}\ldots\alpha^+_{\lambda_N}\,|\,0\rangle. \tag{21.8}$$

Les états excités du système correspondent à la transition d'un électron d'un état occupé λ_i vers un état vide λ_j. Au cours de cette transition le système absorbe l'énergie

$$E(\lambda_j) - E(\lambda_i) > 0. \tag{21.9}$$

L'état final est décrit par la fonction

$$\alpha^+_{\lambda_j}\alpha_{\lambda_i}\,|\,\varphi_0\rangle. \tag{21.10}$$

Dans un système à N électrons, les opérateurs du nombre de particules (21.5) vérifient l'égalité

$$N = \sum_\lambda \alpha^+_\lambda\alpha_\lambda. \tag{21.11}$$

Pour passer de la représentation habituelle dans l'espace des coordonnées des électrons à la représentation par les nombres d'occupa-

tion, on fait intervenir les fonctions opératorielles

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_{\lambda} \alpha_\lambda \psi_\lambda(\xi), \quad \xi = r, s_z, \tag{21.12}$$

où $\psi_\lambda(\xi)$ est le système orthonormé des fonctions monoélectroniques (21.1), α_λ sont les opérateurs de Fermi vérifiant les relations de commutation (21.6). Tout opérateur s'exprimant dans la représentation en coordonnées sous la forme d'une somme d'opérateurs de chaque électron

$$\Phi_1(\xi) \equiv \sum_{i=1}^{N} F(\xi_i)$$

deviendra, dans la représentation en nombres d'occupation,

$$\hat{\Phi}_1 = \int \hat{\Psi}^+(\xi) F(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi = \sum_{\lambda} \alpha_\lambda^+ F^{(1)}_{\lambda\lambda'} \alpha_{\lambda'}, \tag{21.13}$$

où

$$F^{(1)}_{\lambda\lambda'} = \int \psi^*_\lambda(\xi) F(\xi) \psi_{\lambda'}(\xi) d\xi. \tag{21.14}$$

Ici et dans ce qui suit le signe $\int \ldots d\xi$ représente l'intégration sur les coordonnées d'espace de l'électron et la sommation sur les variables de spin. Dans un cas particulier l'hamiltonien monoélectronique (21.2) devient

$$H = \sum_{\lambda} E_\lambda \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda. \tag{21.15}$$

Les opérateurs s'exprimant dans la représentation en coordonnées sous la forme d'une somme d'opérateurs biélectroniques

$$F_2 = \sum_{i,j} F(\xi_i, \xi_j) \tag{21.16}$$

deviennent dans la représentation en nombres d'occupation

$$\hat{F}_2 = \int \Psi^+(\xi) \Psi^+(\xi') F^{(2)}(\xi, \xi') \Psi(\xi') \Psi(\xi) d\xi d\xi' =$$

$$= \sum \alpha_\lambda^+ \alpha_{\lambda_1}^+ F^{(2)}_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'} \alpha_{\lambda_1'} \alpha_{\lambda'}, \tag{21.17}$$

où

$$F^{(2)}_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'} = \int \psi^*_\lambda(\xi) \psi^*_{\lambda_1}(\xi') F(\xi, \xi') \psi_{\lambda_1'}(\xi') \psi_{\lambda'}(\xi) d\xi d\xi'. \tag{21.18}$$

Les opérateurs du type (21.16) peuvent représenter les interactions entre paires d'électrons. On peut donc utiliser la représentation par les nombres d'occupation pour les électrons d'un cristal. Supposons que dans la représentation en coordonnées l'opérateur

d'énergie du système d'électrons soit donné par la somme

$$H = \sum_{i=1}^{N} H(\xi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\, j} W_r(\xi_i, \xi_j). \qquad (21.19)$$

Soient E_λ et $\psi_\lambda(\xi)$ les valeurs et fonctions propres de l'opérateur $H(\xi)$. Dans la représentation par les nombres d'occupation, l'opérateur (21.19) devient

$$H = \sum_{\lambda} E_\lambda a_\lambda^+ a_\lambda + \frac{1}{2} \sum a_\lambda^+ a_{\lambda_1}^+ W_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'} a_{\lambda_1'} a_{\lambda'}, \qquad (21.20)$$

où

$$W_{\lambda\lambda_1\lambda_1'\lambda'} = \int \psi_\lambda^*(\xi)\, \psi_{\lambda_1}^*(\xi_1)\, W_r(\xi, \xi_1)\, \psi_{\lambda_1'}(\xi_1)\, \psi_{\lambda'}(\xi)\, d\xi_1\, d\xi. \qquad (21.21)$$

Si l'opérateur d'interactions résiduelles W_r, dans la représentation en coordonnées, ne dépend que des coordonnées spatiales de l'électron, l'élément matriciel (21.21) ne diffère de zéro que si les spins des états λ et λ', λ_1 et λ_1' ou λ et λ_1', λ_1 et λ' sont identiques.

21.1. Représentation par trous. Les états faiblement excités d'un système constitué de N quasi-particules-électrons diffèrent peu de l'état fondamental Φ_0. Ainsi, au cours de l'excitation, quelques niveaux seulement d'énergie inférieure à E_F se vident et un nombre égal de niveaux d'énergie supérieure à E_F se peuplent. Tous les autres états des quasi-particules restent inchangés. C'est pourquoi, à la place des fonctions complexes (21.4) faisant intervenir tous les N électrons du système, il convient d'utiliser une représentation plus simple. En effet, pour déterminer complètement les états excités du système (on suppose que les particules de ce système n'entrent pas en interaction), il suffit de préciser la nature des états peuplés d'énergie $E_{\lambda'} > E_F$ et celle des états vides d'énergie $E_\lambda \leqslant E_F$. Ces états libérés λ sont appelés *trous*. On peut considérer la transition d'un état occupé λ à un état libre λ' comme la création d'une paire de quasi-particules : un électron dans l'état λ' et une quasi-particule-trou dans l'état λ. Dans cette représentation l'état fondamental Φ_0 est l'état vide (sans quasi-particule) d'énergie zéro $\mathcal{E}_0 = \sum_{\lambda(<F)} E_\lambda$ (sommation sur tous les états $E_\lambda \leqslant E_F$). C'est cette énergie qui sert d'origine pour l'énergie d'excitation. Les états excités peuvent aussi correspondre à la création de quelques paires trous-particules. Le retour à l'état fondamental correspond à l'« annihilation » de la paire électron-trou.

Cette description des états excités d'un système de fermions s'appelle *représentation par trous*. Dans une telle description nous n'avons à nous référer à l'électron que lorsqu'il vient occuper un nivean

énergétique vide à l'état fondamental et libère un niveau énergétique précédemment occupé (apparition d'un trou). Par rapport à l'électron considéré, le trou est une antiparticule. L'annihilation électron-trou correspond au retour de l'électron à l'état antérieur.

Pour décrire la création et l'annihilation de paires électron-trou, qui sont des quasi-particules, introduisons, avec les opérateurs de création et d'annihilation des électrons α_λ^+ et α_λ pour les états $E_\lambda > E_F$, les nouveaux opérateurs β_λ^+ et β_λ (pour $E_\lambda \leqslant E_F$) correspondant à la création et l'annihilation du trou dans l'état λ.

L'indice λ caractérise l'état $\mathbf{k}$, α, s_z. L'annihilation d'un électron dans cet état équivaut à la création d'un trou dans l'état $-\mathbf{k}$, α, $-s_z$. Cet état sera noté simplement $-\lambda$. Ainsi les opérateurs de création et d'annihilation des trous sont reliés aux opérateurs correspondants des électrons par

$$\beta_\lambda^+ = \alpha_{-\lambda}, \quad \beta_\lambda = \alpha_{-\lambda}^+ \text{ si } E_\lambda \leqslant E_F. \tag{21.22}$$

L'état vide dans la représentation par trous est défini par les conditions

$$\alpha_\lambda \Phi_0 = 0 \text{ si } E_\lambda > E_F \text{ et } \beta_\lambda \Phi_0 = 0 \text{ si } E_\lambda \leqslant E_F$$

qui indiquent qu'il n'y a pas d'électrons d'énergie $E_\lambda > E_F$ et de trous d'énergie $E_\lambda \leqslant E_F$.

Une excitation élémentaire correspond à l'apparition d'une particule dans un état d'énergie supérieure à l'énergie de Fermi, et à l'apparition d'un trou dans un état d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi. Dans ce cas

$$\sum_{\lambda(>F)} \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda = \sum_{\lambda(\leqslant F)} \beta_\lambda^+ \beta_\lambda,$$

c'est-à-dire que le nombre d'électrons est toujours égal au nombre de trous.

Les énergies des particules sont comptées positivement au-dessus du niveau de Fermi

$$e_\lambda^{(e)} = E_\lambda - E_F \geqslant 0 \quad \text{(énergie de l'électron)}. \tag{21.23}$$

et les énergies des trous positivement en dessous du niveau de Fermi

$$e_\lambda^{(t)} = E_F - E_\lambda \geqslant 0 \quad \text{(énergie du trou)}. \tag{21.24}$$

Ainsi l'énergie d'excitation du cristal sera définie par l'hamiltonien

$$\Delta H = H - \mathscr{E}_0 = \sum_{\lambda(>F)} e_\lambda^{(e)} \alpha_\lambda^+ \alpha_\lambda + \sum_{\lambda(\leqslant F)} e_\lambda^{(t)} \beta_\lambda^+ \beta_\lambda. \tag{21.25}$$

§ 22. Classification des solides d'après le spectre énergétique des états monoélectroniques

La fonction $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})$, caractérisant l'énergie des états monoélectroniques, est une fonction quasi continue du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ prenant N valeurs dans la première zone de Brillouin (α et s_z sont fixés). L'ensemble de toutes les valeurs de $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})$ pour tous les $\mathbf{k}$ constitue la bande des énergies permises. Ces bandes peuvent être séparées par des régions interdites. Elles peuvent aussi se recouvrir partiellement, mais elles conservent leur individualité lorsqu'elles se rapportent à des représentations irréductibles différentes du groupe facteur du cristal.

Au zéro absolu, les électrons du cristal occupent les états monoélectroniques d'énergie la plus basse. Leur distribution répond au principe de Pauli. L'*énergie de Fermi* a été définie au § 21 : au zéro absolu, tous les états d'énergie inférieure sont occupés et tous les états d'énergie supérieure sont vides. La surface isoénergétique correspondante est appelée *surface de Fermi*.

De nombreuses propriétés du cristal (optiques, électriques, etc.) sont déterminées par la structure des bandes énergétiques et la position du niveau de Fermi. Supposons que le niveau de Fermi E_F soit situé à l'intérieur d'une bande des énergies permises, ou à la limite supérieure d'une bande partiellement recouverte par une bande d'énergie supérieure. Il y a dans ce cas des niveaux vides d'énergie tout proche de E_F. En particulier, il suffira d'appliquer un faible champ électrique pour que les électrons du cristal transitent vers des états correspondant à la propagation d'un paquet d'ondes porteur de charge négative. Les solides possédant ce spectre énergétique sont appelés *métaux* (fig. 27).

Seuls les électrons dont l'énergie est voisine de E_F participent à la conduction métallique. Pour modifier les états des électrons des bandes internes entièrement occupées, il faut appliquer une énergie sensiblement plus importante, parce que les états d'énergie voisine sont tous occupés. Seuls les électrons des bandes partiellement remplies participent à la conduction. Ces bandes s'appellent *bandes de conduction*. La bande remplie la plus proche de la bande de conduction est appelée *bande de valence*.

Tous les solides contenant un nombre impair d'électrons dans la maille élémentaire sont des métaux. En réalité, les niveaux énergétiques des électrons sont dégénérés par rapport aux deux projections du spin, et, de tous les états de la bande de conduction, seulement la moitié est occupée par un nombre impair d'électrons. Tous les métaux alcalins, le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium sont de ce type. Par exemple, dans la maille élémentaire d'un cristal de lithium il y a trois électrons. Ils remplissent une bande et demie — deux électrons de spins inverses remplissent la bande (1*s*) et le

troisième occupe la moitié de la deuxième bande (2*s*). Les atomes à nombre pair d'électrons peuvent aussi constituer des métaux, à condition que l'énergie de Fermi coïncide avec une région de recouvrement des bandes énergétiques. Les alcalino-terreux, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, etc., sont de ce type.

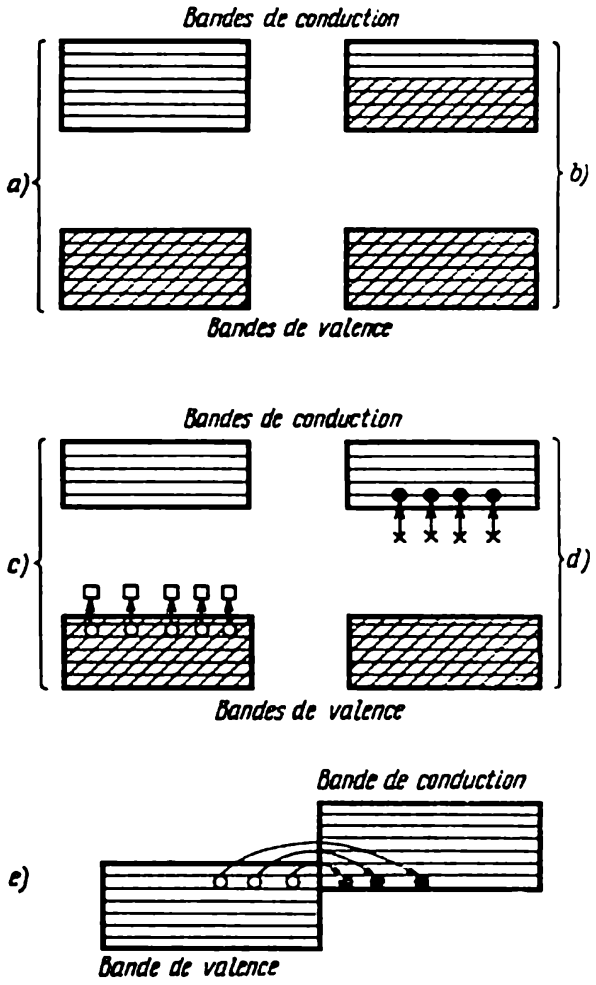


Fig. 27. Schémas des niveaux énergétiques des solides.

a) Diélectrique, b) métal possédant un électron de valence par atome, c) semi-conducteur de type *p*, d) semi-conducteur de type *n*, e) semi-métal.

Supposons que l'énergie de Fermi coïncide avec la limite supérieure d'une bande énergétique, la bande vide d'énergie supérieure étant séparée de la première par un certain intervalle énergétique. Au zéro absolu, un tel solide sera un diélectrique. Dans ce cas, pour modifier l'état des électrons, il faut leur fournir une énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite. Cette bande d'énergies interdites, séparant la bande pleine de la bande vide, a une largeur qui dépend de la nature du cristal. Par exemple pour le diamant, elle vaut 6 à 7 eV, pour le sulfure de cadmium 2,5 eV, le silicium 1,11 eV, le germanium 0,72 eV, l'étain gris 0,1 eV. Tous ces corps, à l'état pur au zéro absolu, sont des isolants. Le diamant reste un bon isolant à la température ordinaire, parce que l'énergie d'agitation thermique ne suffit pas à faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Pour le germanium et le silicium, les bandes pleine et vide sont assez proches l'une de l'autre. Dans ce cas, à la température ordinaire, un certain nombre d'électrons passe de la bande pleine à la bande vide. Des électrons apparaissent dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Dans ce cas les électrons des deux bandes participent à la conduction.

Lorsque les places libérées dans la bande de valence sont peu nombreuses, au lieu de traiter le mouvement de tous les électrons de cette bande, on se contente d'étudier le mouvement des trous. Ainsi, la conduction dans des cristaux très purs de germanium ou de silicium est due au mouvement des électrons dans la bande de conduction presque vide (conduction électronique) et au mouvement des trous dans la bande de valence presque pleine (*conduction par trous*). La conduction du germanium et du silicium augmente avec la température puisqu'un nombre de plus en plus grand d'électrons vient occuper la bande vide et libère la bande pleine.

Les solides dont la conduction, nulle au zéro absolu, augmente de manière significative avec la température sont appelés *semi-conducteurs*. Dans les semi-conducteurs purs, la conduction est due au peuplement thermique de la bande vide, elle concerne à la fois les électrons et les trous.

Les semi-conducteurs contenant des impuretés ont une grande importance pratique. Une faible quantité d'atomes étrangers peut influencer la conduction de deux manières: soit en plaçant des électrons dans la bande de conduction, soit en enlevant des électrons à la bande de valence, et en y formant des trous. Par exemple, si on introduit dans un cristal de silicium un petit nombre d'atomes d'arsenic, ces atomes, à la température ordinaire, ont tendance à perdre un électron. Ce dernier vient se loger dans la bande de conduction du silicium. Plus la concentration en atomes d'arsenic est grande, plus la température est élevée, plus il y a d'électrons dans la bande de conduction. Les atomes d'impuretés susceptibles de donner leurs électrons à la bande de conduction du cristal sont appelés *donneurs*. Les semi-conducteurs contenant ces impuretés sont appelés *semi-conducteurs de type n* (conduction électronique) (voir fig. 27).

La présence d'atomes de bore dans un cristal de silicium peut conduire à la capture, dans la bande de valence, d'un certain nombre d'électrons. Cette opération nécessite aussi une certaine énergie. Les atomes enlevant des électrons aux bandes pleines du cristal sont appelés *accepteurs*. Les semi-conducteurs de ce type sont appelés *semi-conducteurs de type p*. Dans ces cristaux la conduction est assurée par les trous (voir fig. 27).

Dans les solides, les centres donneurs et accepteurs ne sont pas nécessairement des atomes étrangers. Ils peuvent correspondre à d'autres hétérogénéités du réseau, par exemple à des atomes en excès ou des atomes manquants dans le réseau du cristal. Les lacunes ou les atomes interstitiels jouent le rôle d'une impureté. Naturellement, dans des semi-conducteurs à impuretés, le nombre de trous dans la bande de valence n'est pas égal au nombre d'électrons de la bande de conduction.

Les cristaux intermédiaires entre les métaux et les semi-conducteurs présentent d'intéressantes propriétés. On les appelle *semi-mé-*

taux. Dans les semi-métaux les bandes de valence et de conduction se recouvrent partiellement (voir fig. 27). C'est pourquoi, même au zéro absolu, une partie des électrons de la bande de valence passe dans la bande de conduction (en formant des trous). En fin de compte les semi-métaux ont des trous dans la bande de valence et un nombre égal d'électrons dans la bande de conduction. Contrairement aux métaux, la conduction des semi-métaux augmente avec la température, parce que le nombre d'électrons dans la bande de conduction et le nombre de trous dans la bande de valence augmentent. Dans les métaux, le nombre des électrons de la bande de conduction est indépendant de la température; et, lorsque la température augmente, l'énergie des électrons de conduction diminue en raison de l'interaction croissante avec les phonons.

Bien que les semi-métaux aient le même nombre d'électrons et de trous, leur rôle dans la conduction n'est pas nécessairement le même en raison de leurs différentes mobilités.

Les atomes de bismuth et d'antimoine forment des semi-métaux. Ils ont cinq électrons sur l'orbitale externe et forment des cristaux à réseaux cubiques légèrement distendus dans une direction parallèle à la diagonale du cube, c'est-à-dire à l'axe d'ordre trois. De tels cristaux présentent une grande anisotropie. Le cristal pur de bismuth est un semi-métal. Il a 10^6 fois moins d'électrons que le cuivre mais sa résistance dans certaines directions n'est que 100 fois plus faible, en raison de la très grande mobilité des électrons et des trous dans ces directions. Dans le bismuth et dans les alliages riches en bismuth, la mobilité des électrons (dans des directions cristallographiques déterminées) est sensiblement plus grande que celle des trous. C'est pourquoi ces alliages sont de type *n*. Dans l'antimoine et dans des alliages riches en antimoine la mobilité des trous est plus grande, et ces alliages sont de type *p*.

Le bismuth et l'antimoine sont miscibles en toutes proportions. Dans les alliages bismuth-antimoine, les propriétés semi-métalliques n'apparaissent que lorsque la proportion d'antimoine est inférieure à 5 % ou supérieure à 40 %. Dans les autres proportions, l'alliage est semi-conducteur puisque, pour des températures inférieures à 220 °C, une bande interdite apparaît entre la bande de valence et la bande de conduction.

Pour certains semi-conducteurs (CdS, ZnS, CdSe, ZnO, etc.), contrairement à la structure habituelle en bandes, les énergies extrémales ne correspondent pas à des points singuliers de la première zone de Brillouin. Dans le type de structure prévue par Rashba et Sheka [52], l'extrémum est obtenu sur une circonférence, et les surfaces isoénergétiques, pour de faibles valeurs de l'énergie, ont la forme d'un tore. Une telle surface isoénergétique a été mise en évidence par toute une série d'expériences [53, 54]. La loi de dispersion au voisi-

nage du centre de zone est caractérisée par deux branches

$$\varepsilon_{\mp} = \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}}(k_x \mp k_y)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z}.$$

Pour de faibles énergies ε_- correspond à un tore de section droite elliptique.

§ 23. Surfaces isoénergétiques

Dans les métaux et les semi-conducteurs, les porteurs de charge — électrons dans la bande de conduction et trous dans la bande de valence,— sont des quasi-particules. Leurs propriétés diffèrent considérablement de celles des particules libres. Les propriétés dynamiques d'une quasi-particule sont déterminées par la relation fonctionnelle entre son énergie et son vecteur d'onde (quasi-impulsion). Cette dépendance est appelée *loi de dispersion*.

Pour toutes les particules libres, la loi de dispersion standard est $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$, où m est la masse de la particule. Au contraire, l'énergie d'une quasi-particule $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})$ dans un cristal est une fonction périodique composée du vecteur d'onde. Dans l'espace des $\mathbf{k}$ la dépendance $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})$ peut être représentée par des figures géométriques: les *surfaces isoénergétiques*, reliant les points de l'espace $\mathbf{k}$ correspondant à une même valeur de l'énergie.

Pour une particule libre, les surfaces isoénergétiques sont toujours sphériques. Les surfaces isoénergétiques de l'électron dans la bande de conduction ou du trou dans la bande de valence ont une forme très compliquée. Le calcul théorique de ces surfaces ne peut être réalisé qu'au prix d'approximations très grossières. Comme nous l'avons montré au § 20, même pour un réseau cubique simple, ces surfaces sont sphériques seulement au voisinage du centre de la zone de Brillouin et de ses huit sommets.

Lifshitz, Kaganov et coll. [55] ont apporté une contribution importante à l'étude des surfaces isoénergétiques des électrons dans les métaux. La monographie de Harrison [56] est consacrée à l'étude théorique du spectre énergétique des électrons dans les métaux.

La structure des surfaces isoénergétiques dans la bande de valence dépend de l'énergie et des élements de symétrie du cristal. Au voisinage des valeurs extrémales de $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k})$ dans la zone de Brillouin (pour des valeurs de $\mathbf{k}_0$ telles que $E_{\alpha s_z}(\mathbf{k}_0)$ soit maximum ou minimum), les surfaces isoénergétiques dans l'espace $\mathbf{k}$ sont fermées. Si l'on se rapproche infiniment de $\mathbf{k}_0$, elles deviennent des ellipsoïdes. Dans ce cas les valeurs principales de la masse effective sont positives si en ce point l'énergie est minimale et négatives si l'énergie est maximale. Une surface isoénergétique fermée au voisinage d'un minimum délimite une région de l'espace $\mathbf{k}$, où l'énergie est infé-

rieure à sa valeur à la surface. Par conséquent, la vitesse de groupe de l'électron $\mathbf{v_q} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$, normale à la surface isoénergétique, est dirigée vers l'extérieur de cette surface. Au voisinage d'un maximum, une surface isoénergétique fermée délimite une région où

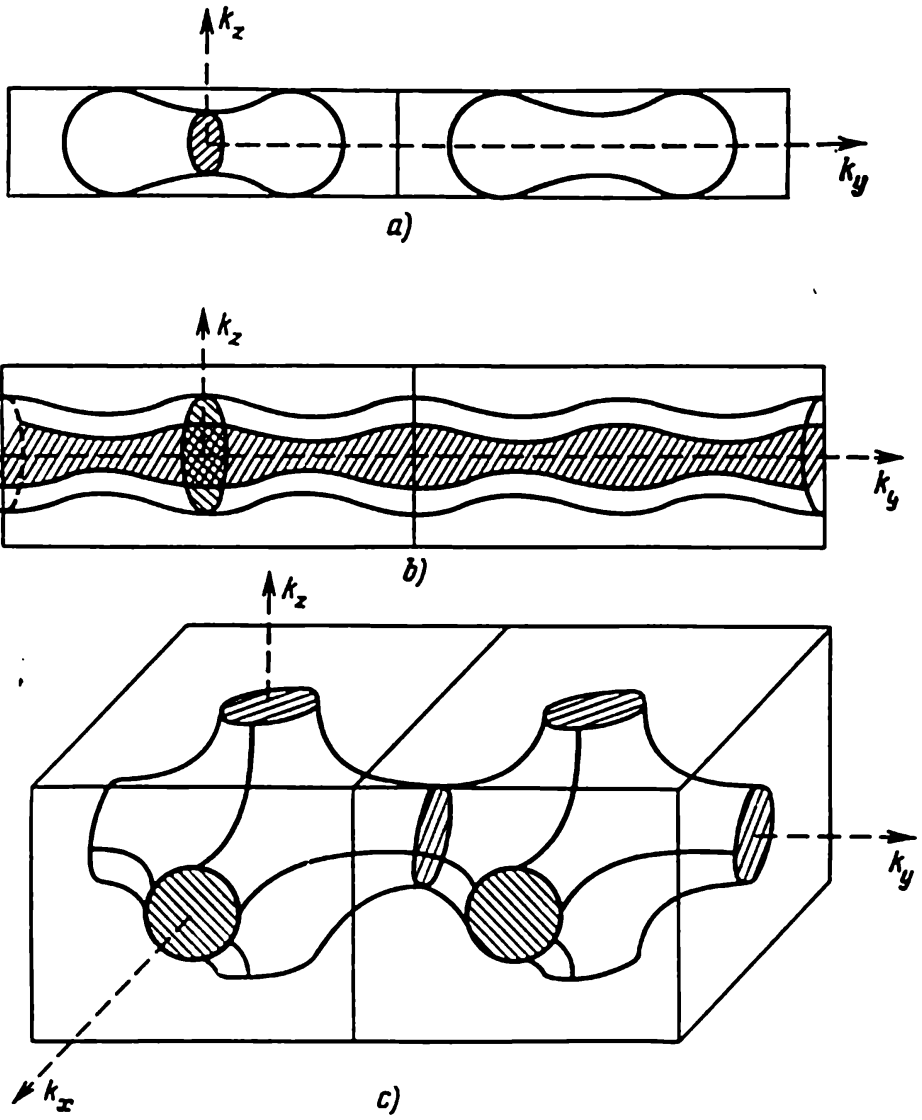


Fig. 28. Exemples simples de surfaces isoénergétiques.
a) Fermée, b) ouverte dans la direction k_y, c) ouverte dans les directions k_x, k_y, k_z.

l'énergie est supérieure à sa valeur à la surface, et la vitesse $\mathbf{v_q}$ est dirigée vers l'intérieur.

Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du minimum ou du maximum, les surfaces isoénergétiques, tout en restant fermées, se déforment. Comme la fonction $E_{\alpha, s_z}(\mathbf{k})$ est périodique, de période égale à la période du réseau réciproque, ces surfaces isoénergétiques

se répètent de maille en maille dans tout l'espace **k**. Entre les surfaces fermées simples que nous venons d'évoquer viennent alors s'intercaler des surfaces plus complexes se recoupant sur elles-mêmes et ouvertes lorsqu'elles se prolongent sans discontinuité dans tout l'espace **k**. Ces surfaces ouvertes peuvent être aussi mono ou plurilobées. Les cas les plus simples de surfaces isoénergétiques fermées et ouvertes sont représentés sur la figure 28. Les surfaces ouvertes peuvent avoir une structure très complexe, on les appelle *monstres*.

§ 24. Densité d'états électroniques dans l'échelle énergétique

Lorsque l'on s'intéresse aux excitations de faible énergie, il convient d'étudier la région de l'espace **k** au voisinage immédiat de la surface de Fermi. Le remplissage des états à l'intérieur de la surface de Fermi dépend de la densité d'états quantiques $\rho(E)$ rapportée à l'unité d'énergie.

Les états électroniques sont distribués de manière homogène dans l'espace **k** et de manière inhomogène dans l'échelle énergétique. Si l'on note pour simplifier la multiplicité de dégénérescence d'un niveau **k** par la lettre g *), dans un volume V du cristal, le volume de l'espace **k** affecté à un état sera $\frac{8\pi^3}{gV}$ (voir § 4). Le nombre d'états dN dont l'énergie est comprise entre e et $e + de$ sera donné par

$$dN = \frac{gV}{8\pi^3} \int_{e}^{e+de} d^3k.$$

Sachant que $d^3k = \frac{de\,dS}{|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} e(\mathbf{k})|}$, où dS est l'élément de surface isoénergétique, nous obtenons l'expression finale de la densité d'états dans l'échelle énergétique

$$\rho(e) \equiv \frac{dN}{de} = \frac{gV}{8\pi^3} \oint \frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} e(\mathbf{k})|}. \qquad (24.1)$$

L'intégration s'étend à toute la surface isoénergétique dans les limites de la zone de Brillouin, que cette surface soit fermée ou non.

En particulier, dans l'approximation d'une masse effective isotrope $e(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*$. Par conséquent, $|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} e(\mathbf{k})| = \hbar^2 |\mathbf{k}|/m^*$, $\oint dS = 4\pi k^2$ et

$$\rho(e) = \frac{gmV|\mathbf{k}|}{2\pi^2\hbar} = \frac{gV}{4\pi^2\hbar^3}(2m^*)^{3/2}\sqrt{e}. \qquad (24.2)$$

*) Dans les métaux alcalins Li, Na, K, . . ., un seul électron *s* de la maille élémentaire participe à la bande de conduction, c'est pourquoi $g = 2$. Pour les bandes *p* et *d* les valeurs de g sont respectivement égales à 6 et 10.

Si la surface isoénergétique est ellipsoïdale, il suffit de remplacer dans (24.2) $(m^*)^{3/2}$ par $\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}$.

Dans l'approximation des liaisons fortes (voir § 20.3), pour un réseau cubique simple la loi de dispersion est

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{L}{6}(3 - \cos \mathbf{k}a_x - \cos \mathbf{k}a_y - \cos \mathbf{k}a_z), \qquad (24.3)$$

où L est la largeur de la bande (l'origine des énergies correspond à l'énergie au point $\mathbf{k} = 0$). Au voisinage du centre de zone, l'énergie des électrons est

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}, \quad m^* = \frac{6\hbar^2}{a^2 L}, \quad ak \ll 1, \qquad (24.4)$$

et la densité d'états est donnée par la formule (24.2). Au voisinage

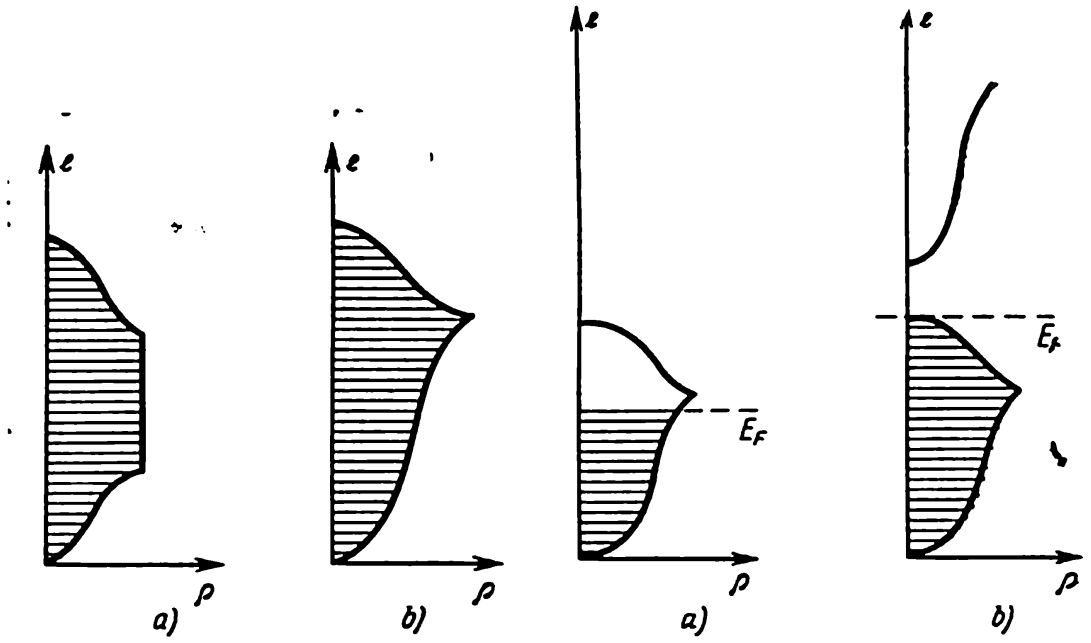


Fig. 29. Densité d'états monoélectroniques.

a) Approximation des liaisons fortes, b) approximation des électrons quasi libres.

Fig. 30. Structure énergétique de la bande supérieure d'un métal univalent (*a*) et d'un diélectrique (*b*) dans l'approximation des électrons quasi libres.

des sommets du cube formant la première zone de Brillouin, l'expression (24.3) donne approximativement

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m_t^*} + L, \quad m_t^* = -m^*, \quad \mathbf{qa} = \mathbf{ka} \pm \pi \ll 1, \qquad (24.5)$$

et, au voisinage du haut de la bande, la densité d'états est

$$\rho(\varepsilon) = \frac{gV}{4\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{L - \varepsilon}. \qquad (24.6)$$

Sur la figure 29 on a représenté, dans l'approximation des liaisons fortes, la variation de la densité d'états $\rho(\varepsilon)$ en fonction de l'énergie. Dans l'approximation des électrons quasi libres, la densité d'états est parabolique (24.2), sauf au voisinage des sommets de la zone de Brillouin où elle s'annule.

Si les bandes énergétiques se recouvrent, la densité d'états totale est la somme des contributions apportées par chaque bande.

Sur la figure 30 on a représenté la structure de bandes d'énergie supérieure d'un métal univalent et d'un diélectrique dans l'approximation des électrons quasi libres. Dans un métal univalent, la moitié de la bande de conduction est remplie et la surface de Fermi est sphérique. Dans l'état fondamental, la bande de conduction du diélectrique est vide et la bande de valence est complète. Les états excités correspondent à la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Dans la représentation par trous (voir § 21.1), on compte toutes les grandeurs physiques à partir de l'état fondamental « vide » (sans particules). Au voisinage du haut de la bande de valence, l'électron porte une charge négative et a une masse effective négative (24.5). Il lui correspond un trou (de charge positive) de masse effective positive $m_t^* = -m^* = 6\hbar^2/a^2L$. L'énergie du trou ε_t est évaluée à partir du bord supérieur de la bande de valence

$$\varepsilon_t(\mathbf{q}) = L - \varepsilon(\mathbf{q}) = \hbar^2 q^2/2m_t^*. \tag{24.7}$$

Plus le trou se rapproche du bord supérieur de la bande de valence, plus son vecteur d'onde $\mathbf{q}$ et son énergie diminuent. L'« immersion » du trou correspond à l'augmentation de son énergie.

§ 25. Statistique des électrons dans les solides

Dans l'état Φ_0 de plus basse énergie, les N électrons de la bande de conduction remplissent tous les niveaux d'énergie inférieure ou égale à l'énergie de Fermi ε_F évaluée à partir du bas de la bande. Tous les niveaux d'énergie supérieure à ε_F sont vides. Un tel état du système d'électrons est dit *complètement dégénéré*. Si le système des N électrons est en équilibre thermique à la température Θ (exprimée en unités énergétiques), la distribution des électrons selon les énergies de la bande de conduction suit la *fonction de distribution de Fermi*

$$f(\varepsilon(\mathbf{k})) = \left(1 + \exp\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{\Theta}\right)^{-1}. \tag{25.1}$$

Cette fonction définit le nombre moyen d'électrons dans l'état $\mathbf{k}$, dont l'énergie, comptée à partir du bas de la bande de conduction, est égale à $\varepsilon(\mathbf{k})$. Dans l'expression (25.1) figure une grandeur μ homogène à une énergie. μ s'appelle *potentiel chimique*, il est aussi

compté à partir du bas de la bande. Il est déterminé par la condition de normalisation de la distribution (25.1) sur le nombre total d'électrons

$$N_e = \sum_{\mathbf{k}} \left(1 + \exp \frac{e(\mathbf{k}) - \mu}{\Theta}\right)^{-1}. \tag{25.2}$$

Lorsque $\Theta \to 0$ (dégénérescence totale), la fonction (25.1) est égale à l'unité pour toutes les valeurs de l'énergie $e(\mathbf{k}) < \mu$ et nulle pour $e(\mathbf{k}) > \mu$. Le potentiel chimique d'un gaz électronique au zéro absolu coïncide avec l'énergie de Fermi. Pour des températures différentes de zéro, le potentiel chimique est défini par l'expression (25.2). C'est une fonction implicite du nombre d'électrons N_e et de la température Θ. Si on veut obtenir une forme explicite du potentiel chimique, il faut passer de la sommation à l'intégration dans (25.2)

$$N_e = \int_0^\infty f(e)\, \rho(e)\, de, \tag{25.3}$$

où $\rho(e)$ est la densité d'états dans l'échelle énergétique (§ 24). Supposant la masse effective isotrope, $\rho(e)$ est donné par l'expression (24.2) et

$$N_e = \frac{gV}{\pi^2 \sqrt{2}} \left(\frac{m^* \Theta}{\hbar^2}\right)^{3/2} F\left(\frac{\mu}{\Theta}\right), \tag{25.4}$$

où

$$F(x) \equiv \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\, dx}{\exp\left(x - \frac{\mu}{\Theta}\right) + 1}. \tag{25.5}$$

Lorsque la dégénérescence est totale ($\Theta \to 0$)

$$F(\mu/\Theta) = \int_0^{\mu/\Theta} \sqrt{x}\, dx = \frac{2}{3} \left(\frac{e_F}{\Theta}\right)^{3/2},$$

par conséquent,

$$N_e = \frac{g \sqrt{2} V}{3\pi^2} \left(\frac{m^* e_F}{\hbar^2}\right)^{3/2} \text{ ou } \mu = e_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{6\pi^2 N_e}{gV}\right)^{2/3}. \tag{25.6}$$

L'énergie de Fermi est d'autant plus élevée que la densité d'électrons est plus élevée, et que la masse effective est plus petite. Dans les métaux, l'énergie de Fermi des électrons de conduction est ~ 3 à 5 eV. Cette énergie est tellement supérieure à l'énergie d'agitation thermique moyenne à des températures égales ou inférieures à la température ordinaire ($\Theta \approx 0{,}03$ eV) que la fonction de distribution (25.1) ne dépend pratiquement pas de la température $\Theta \ll e_F$.

De tels états du système d'électrons sont appelés *dégénérés*. La température $\Theta_0 = \varepsilon_F$ est la *température de dégénérescence*.

Dans les semi-conducteurs l'énergie de Fermi vraie, définie comme l'énergie maximale possible pour les électrons au zéro absolu, coïncide avec le haut de la bande de valence. Au zéro absolu la bande de conduction ne contient pas d'électrons. A la température ordinaire, la densité d'électrons dans la bande de conduction est habituellement de 10^{11} à 10^{15} cm^{-3}. Si ce nombre d'électrons ne diminuait pas avec la température, l'énergie de Fermi du système serait de 10^{-10} à 10^{-7} eV (comptée à partir du bas de la bande de conduction) et la température de dégénérescence de 10^{-6} à 10^{-4} K. Par conséquent, à la température ordinaire, les électrons de la bande de conduction sont loin de la dégénérescence.

Dans les semi-métaux et dans les semi-conducteurs fortement dopés la densité d'électrons varie avec la concentration en impuretés de 10^{18} à 10^{21} cm^{-3}. Si $N_e/V \approx 10^{19}$ cm^{-3}, l'énergie de Fermi est $\sim$0,03 eV. Cette grandeur est comparable à l'énergie d'agitation thermique moyenne à la température ordinaire. Dans ce cas, l'état du système d'électrons est intermédiaire entre la dégénérescence et la non-dégénérescence. Pour $\Theta < 10\,\varepsilon_F$ on obtient à partir de (25.4) l'expression approchée

$$N_e \approx \frac{gV}{6\pi^2}\left(\frac{2m^*\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[1+\frac{\pi}{8}\left(\frac{\Theta}{\mu}\right)^2+\ldots\right].$$

Compte tenu de (25.6), on peut exprimer à partir de là le potentiel chimique en fonction de l'énergie de Fermi

$$\mu = \varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\varepsilon_F}\right)^2\right]. \qquad (25.7)$$

25.1. Potentiel chimique des semi-métaux et des semi-conducteurs. Variation du potentiel chimique avec la température. Dans les métaux, le gaz électronique est dégénéré même à la température ordinaire. Dans ces conditions $\Theta \ll \varepsilon_F$, le potentiel chimique (25.6) coïncide pratiquement avec l'énergie de Fermi; par conséquent, il ne dépend pas de Θ. Dans les semi-métaux et les semi-conducteurs, à la température ordinaire la dégénérescence est détruite et le potentiel chimique dépend notablement de la température. En l'absence de dégénérescence, un certain nombre d'états d'énergie supérieure à l'énergie de Fermi sont partiellement peuplés. Dans ce cas, pour des états tels que $\varepsilon \gg \mu$

$$f(\varepsilon) = \left(\exp\frac{\varepsilon-\mu}{\Theta}+1\right)^{-1} \ll 1, \qquad (25.8)$$

ou

$$\exp\frac{\varepsilon-\mu}{\Theta} \gg 1.$$

Donc, en l'absence de dégénérescence, la fonction de distribution (25.8) coïncide avec la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann

$$f(\varepsilon) = \exp\frac{\mu-\varepsilon}{\Theta}. \tag{25.9}$$

Substituons l'expression (25.9) dans (25.3). Nous obtenons

$$N_e = A_c e^{\mu/\Theta}, \quad A_c \equiv gV\left(\frac{m^*\Theta}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{25.10}$$

S'il n'y a pas dégénérescence, le potentiel chimique des électrons (compté à partir du bas de la bande de conduction) s'exprime à partir de (25.10)

$$\mu = \Theta \ln\left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon_F}{\Theta}\right)^{3/2}\right] < 0. \tag{25.11}$$

De simples considérations qualitatives permettent de comprendre pourquoi en l'absence de dégénérescence le potentiel chimique est

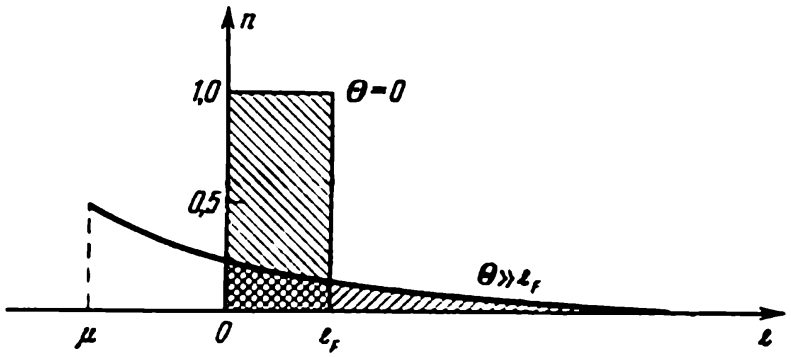


Fig. 31. Distribution des électrons suivant les états énergétiques.

négatif. D'après (25.1), lorsque $\Theta \neq 0$, le potentiel chimique est égal à la valeur de ε satisfaisant à $f(\varepsilon) = \frac{1}{2}$. En l'absence de dégénérescence, $\Theta \gg \varepsilon_F$ et $f(\varepsilon) \ll 1$ quel que soit $\varepsilon > 0$. Prolongeons formellement la courbe $f(\varepsilon)$ dans la région des énergies négatives (fig. 31). La valeur $f(\varepsilon) = \frac{1}{2}$ est atteinte pour une valeur négative de ε et donc pour celle du potentiel chimique μ.

Si l'on désigne par ε_g la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence (*gap*), l'énergie des trous ε_t, comptée à partir du bas de la bande de conduction, est négative

$$\varepsilon_t(\mathbf{k}) = -\varepsilon_g - \varepsilon_k, \quad \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*}, \tag{25.12}$$

où $m_t^* > 0$ est la masse effective du trou. La fonction de distribution des trous suivant les états énergétiques de la bande de valence

correspondant à des **k** différents est

$$f_t(\varepsilon_t(\mathbf{k})) = 1 - f(\varepsilon_t(\mathbf{k})) = \left(1 + \exp\frac{\mu - \varepsilon_t(\mathbf{k})}{\Theta}\right)^{-1}. \quad (25.13)$$

En l'absence de dégénérescence

$$f_t(\varepsilon_t(\mathbf{k})) = \exp\left(-\frac{\mu + \Delta + \varepsilon_k}{\Theta}\right) \ll 1. \quad (25.14)$$

La densité d'états des trous dans la bande de valence s'exprime de la même manière que la densité d'états (24.2) des électrons dans la bande de conduction

$$\rho_t(\varepsilon_k) = \frac{g_t V}{4\pi^2}\left(\frac{2m_t^*}{\hbar^3}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon_k}. \quad (25.15)$$

Le nombre total de trous dans la bande de valence est donc

$$N_t = \int_0^\infty \rho_t(\varepsilon_k) f(\varepsilon_t(\mathbf{k}))\, d\varepsilon_k = A_t \exp\left(-\frac{\varepsilon_g + \mu}{\Theta}\right), \quad (25.16)$$

$$A_t = g_t V\left(\frac{m_t^* \Theta}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Dans les semi-conducteurs intrinsèques (purs) l'électroneutralité est traduite par l'égalité entre le nombre des électrons de la bande de conduction et le nombre des trous de la bande de valence. Egalant les expressions (25.10) et (25.16), nous obtenons le potentiel chimique des électrons et des trous dans un semi-conducteur pur:

$$\mu = -\frac{1}{2}\varepsilon_g + \frac{1}{2}\Theta \ln\left[\frac{g_t}{g}\left(\frac{m_t^*}{m^*}\right)^{3/2}\right]. \quad (25.17)$$

Le deuxième terme de l'expression (25.17) est beaucoup plus petit que le premier (on suppose que la température n'est pas trop élevée), ce qui permet de poser

$$\mu \approx -\frac{1}{2}\varepsilon_g. \quad (25.18)$$

Le potentiel chimique des électrons de conduction et des trous de la bande de valence d'un semi-conducteur pur est presque au milieu de la bande interdite séparant les deux bandes.

Dans certains livres de théorie du solide (par exemple dans [57, 58]), l'énergie correspondant au potentiel chimique est appelée niveau de Fermi. Cette dénomination nous paraît absolument inadéquate. On entend habituellement (voir § 22) par niveau de Fermi le niveau monoélectronique réel où s'arrête le remplissage des états électroniques au zéro absolu. Dans un semi-conducteur pur, le niveau de Fermi coïncide avec le haut de la bande de valence. Le potentiel chimique ne correspond pas à un niveau réel. C'est seulement un

paramètre des distributions de Fermi (25.1) et (25.14). Dans un système métallique, il coïncide avec le niveau de Fermi seulement au zéro absolu. Pour des températures élevées il est négatif (25.11), c'est-à-dire qu'il est situé dans une région d'énergie interdite aux électrons. Dans les semi-conducteurs purs, le potentiel chimique, pour des températures peu élevées, reste situé au voisinage du centre de la bande interdite.

L'appellation malheureuse ci-dessus mentionnée conduit parfois à une interprétation erronée. Ainsi, dans le livre [57] (chap. 12, § 4, page 323) il est dit à propos du niveau de Fermi identifié au potentiel chimique : « C'est un niveau étalon à partir duquel les électrons et les trous sont excités. » En réalité pour une énergie égale au potentiel chimique il n'y a ni trou, ni électron. Les transitions quantiques dans les semi-conducteurs ont lieu entre des états monoélectroniques réels constituant les bandes de valence et de conduction.

Substituant (25.7) dans (25.10) et (25.16) on trouve le nombre d'électrons et de trous dans les bandes correspondantes

$$N_e = N_t = V\sqrt{g_e g_t}\left(\frac{m_t^* m_e^*}{4\pi^3\hbar^4}\right)^{3/2}\Theta^{3/2}\exp\left(-\frac{e_g}{2\Theta}\right). \qquad (25.19)$$

Définissons la position du potentiel chimique dans un semi-conducteur, contenant dans la bande interdite les niveaux d'énergie discrets d'une impureté. Supposons que les atomes de l'impureté soient donneurs, et que leurs niveaux $e_d \ll e_g$ soient proches du bas de la bande de conduction. Dans un tel semi-conducteur, les électrons de la bande de conduction peuvent avoir deux origines : ils proviennent soit des niveaux donneurs, soit de la bande de valence.

Pour conserver l'électroneutralité du cristal, il convient d'égaliser le nombre d'électrons N_e de la bande de conduction au nombre de trous N_t de la bande de valence augmenté du nombre n_d d'atomes d'impureté ionisés une seule fois :

$$N_e = N_t + n_d. \qquad (25.20)$$

Si $N_d^{(0)}$ est le nombre d'électrons fixés sur les atomes d'impureté au zéro absolu, conformément à (25.1), à la température Θ, ces impuretés ne contiendront plus que

$$N_d = N_d^{(0)} f(-e_d) = \frac{N_d^{(0)}}{1+\exp\left(-\frac{e_d+\mu}{\Theta}\right)}$$

électrons. Ainsi le nombre d'électrons ayant passé dans la bande de conduction sera

$$n_d = N_d - N_d^{(0)} = N_d^{(0)}\left[1+\exp\frac{\mu+e_d}{\Theta}\right]^{-1}. \qquad (25.21)$$

Substituant (25.10), (25.16) et (25.21) dans (25.20) nous obtenons une équation transcendante définissant le potentiel chimique

$$A_e \exp\frac{\mu}{\Theta} = A_t \exp\left(-\frac{\mu+\varepsilon_g}{\Theta}\right) + N_d^{(0)}\left[1+\exp\frac{\mu+\varepsilon_d}{\Theta}\right]^{-1}. \quad (25.22)$$

Lorsque la température du cristal est trop faible pour assurer le transfert des électrons de la bande de valence à la bande de conduction,

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{\Theta}\right) \ll 1,$$

l'égalité (25.22) se simplifie :

$$A_e \exp\frac{\mu}{\Theta} = N_d^{(0)}\left(\exp\frac{\varepsilon_d+\mu}{\Theta}+1\right)^{-1};$$

cette équation est quadratique en $\exp\frac{\mu}{\Theta}$; sa résolution donne

$$\mu = -\varepsilon_d + \Theta \ln\frac{1}{2}\left(\sqrt{1+\frac{4N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_c^*\Theta}\right)^{3/2} e^{\varepsilon_d/\Theta}}-1\right). \quad (25.23)$$

Pour des températures basses, le deuxième terme dans le radical devient grand par rapport à l'unité et on obtient

$$\mu = -\frac{1}{2}\varepsilon_d + \Theta \ln\sqrt{\frac{N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_c^*\Theta}\right)^{3/2}\exp\frac{\varepsilon_d}{\Theta}}. \quad (25.24)$$

Par conséquent, pour $\Theta = 0$, le potentiel chimique se trouve au milieu de l'intervalle séparant les niveaux donneurs du bas de la bande de conduction. Lorsque la température augmente, le potentiel chimique commence par augmenter, puis le radical devient inférieur à l'unité et le potentiel chimique diminue. Au cours de cette variation, tant que l'inégalité

$$\frac{N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_c^*\Theta}\right)^{3/2} \ll \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{\Theta}\right) \quad (25.25)$$

est satisfaite, on peut développer la racine carrée (25.23) en série. Au premier ordre nous obtenons

$$\mu \approx \Theta \ln\left[\frac{N_d^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_c^*\Theta}\right)^{3/2}\right]. \quad (25.26)$$

Prenons le logarithme de l'inégalité (25.25). Compte tenu de (25.26), cette inégalité se simplifie :

$$\mu < -\varepsilon_d. \quad (25.27)$$

Le potentiel chimique est donc situé plus bas que les niveaux donneurs si bien que tous les atomes donneurs sont ionisés.

Si la température continue à croître, les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction prennent une

place de plus en plus importante. Pour définir le potentiel chimique, on doit utiliser l'équation (25.22). Si le nombre des transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction dépasse sensiblement le nombre des niveaux d'impuretés, le rôle des impuretés diminue et le potentiel chimique tend vers la valeur qu'il aurait dans un semi-conducteur pur (25.18). Sur la figure 32 on a repré-

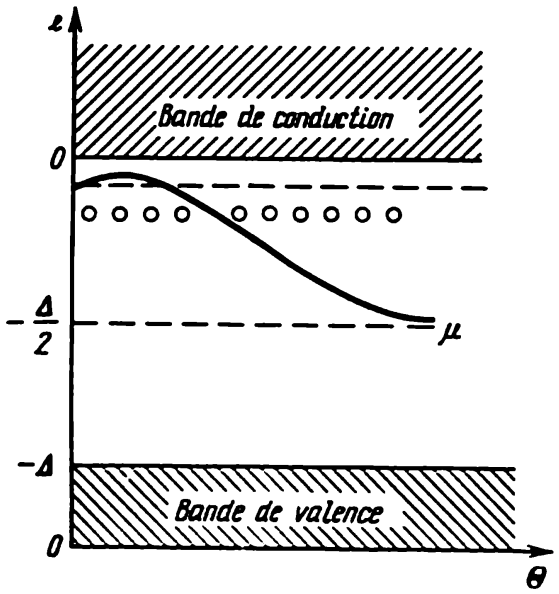


Fig. 32. Variation du potentiel chimique en fonction de la température pour un semi-conducteur de type *n*.

senté la variation qualitative du potentiel chimique μ d'un semi-conducteur de type *n* avec l'augmentation de la température.

De manière analogue, on peut trouver la position du potentiel chimique d'un semi-conducteur de type *p*. Si le semi-conducteur contient $N_a^{(0)}$ niveaux accepteurs d'énergie $-\varepsilon_g + \varepsilon_a$ ($\varepsilon_a \ll \varepsilon_g$), à basse température (la conduction est ici assurée par les trous de la bande de valence) le potentiel chimique est

$$\mu \approx -\varepsilon_g + \frac{1}{2}\varepsilon_a + \Theta \ln \sqrt{\frac{N_a^{(0)}}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_t^*\Theta}\right)^{3/2}}. \qquad (25.28)$$

Par conséquent, pour $\Theta = 0$, le potentiel chimique est au milieu de l'intervalle séparant les niveaux accepteurs du haut de la bande de valence. Lorsque la température augmente, le rôle des transitions de la bande de valence à la bande de conduction augmente. Les niveaux accepteurs sont d'autant moins efficaces qu'ils sont pratiquement tous remplis. Enfin, lorsque tous les niveaux accepteurs sont peuplés, les transitions de la bande de valence à la bande de conduction prédominent, ce processus contribue pratiquement seul à l'augmentation de la conduction. Dans ce cas le potentiel chimique du semi-conducteur de type *p* (25.28) coïncide avec le potentiel chimique (25.18) d'un semi-conducteur pur.

CHAPITRE VI

MOUVEMENT D'UN ÉLECTRON DANS UN CRISTAL PLACÉ DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

§ 26. Vecteurs propres et valeurs propres pour des particules chargées dans un champ magnétique

Un électron animé d'une vitesse v dans l'espace libre est, dans un champ magnétique **B**, soumis à la force de Lorentz

$$\mathbf{F} = -\frac{e}{c}[\mathbf{vB}], \tag{26.1}$$

où e est la charge électrique positive unitaire ; c est la vitesse de la lumière. La force **F** est perpendiculaire à la vitesse de l'électron. Elle ne fait donc pas varier son énergie. L'électron décrit une spirale, et la projection de sa vitesse sur la direction du champ $\mathbf{v}_\parallel$ reste constante. La projection de sa trajectoire sur un plan perpendiculaire au champ est un cercle dont le rayon

$$R = \frac{\mu v_\perp c}{e\,|\mathbf{B}|} \tag{26.2}$$

est appelé *rayon de Larmor* (μ est la masse de l'électron).

La période de rotation de l'électron autour de la direction du champ est $T = 2\pi R/v_\perp = 2\pi\mu c/e\,|\,\mathbf{B}\,|$ et la fréquence cyclique

$$\omega_B = \frac{2\pi}{T} = \frac{e\,|\mathbf{B}|}{mc} \tag{26.3}$$

est appelée *fréquence de Larmor* ou *fréquence cyclotron.*

Landau [59] fut le premier à développer la théorie quantique du mouvement de l'électron dans un champ magnétique. Il convient d'utiliser le potentiel vecteur **A** défini par **B** = rot **A**. Supposons que **B** soit dirigé le long de l'axe z ; nous pouvons écrire

$$\mathbf{A} = \left(-\frac{1}{2}yB,\ \frac{1}{2}xB,\ 0\right),\quad B = |\mathbf{B}|. \tag{26.4}$$

L'hamiltonien de l'électron dans le champ magnétique s'exprime en fonction de l'impulsion $\hat{\mathbf{p}}$ de l'électron et du potentiel vecteur **A**

$$H = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2,\quad e > 0. \tag{26.5}$$

Comme la projection du mouvement de l'électron sur la direction du champ est libre (non quantifiée), on peut se limiter au problème bidimensionnel du mouvement de l'électron dans le plan xy perpendiculaire au champ. Dans ce cas, en exprimant l'intensité du champ **B** en fonction de la fréquence cyclotron ω_B à l'aide de (26.3), l'hamiltonien décrivant le mouvement de l'électron dans le plan xy sera conformément à (26.4) et (26.5)

$$H_\perp = \frac{1}{2\mu}\left[\left(\hat{p}_x - \frac{1}{2}\mu y\omega_B\right)^2 + \left(\hat{p}_y + \frac{1}{2}\mu x\omega_B\right)^2\right]. \quad (26.6)$$

D'après Johnson et Lippmann [60], introduisons l'opérateur

$$\hat{\pi} = \frac{1}{2\mu\hbar\omega_B}\left[\hat{p}_x - i\hat{p}_y - i\frac{\mu\omega_B}{2}(x - iy)\right] \quad (26.7)$$

ainsi que son homologue hermitien conjugué $\hat{\pi}^+$. Ces deux opérateurs vérifient la relation de commutation

$$[\hat{\pi},\ \hat{\pi}^+] = 1. \quad (26.8)$$

Lorsque l'on substitue ces opérateurs dans l'hamiltonien (26.6), celui-ci prend une forme identique à l'opérateur énergie d'un oscillateur harmonique simple :

$$H_\perp = \hbar\omega_B\left(\hat{\pi}^+\hat{\pi} + \frac{1}{2}\right) \quad (26.9)$$

dont les valeurs propres

$$E_\perp = \hbar\omega_B\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (26.10)$$

sont fonctions du nombre quantique $\nu = 0, 1, 2, \ldots$

La projection du moment cinétique de l'électron sur l'axe z

$$\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \quad (26.11)$$

commute avec l'hamiltonien (26.6). Ses valeurs propres sont égales à $\hbar m$, où $m = 0, \pm 1, \ldots$ est le *nombre quantique magnétique.*

Les états stationnaires du mouvement de l'électron dans le plan perpendiculaire au champ sont caractérisés par des fonctions d'onde $|\nu, m\rangle$. Celles-ci dépendent de deux nombres quantiques ν et m, elles sont à la fois fonctions propres des deux opérateurs (26.9) et (26.11)

$$\left[H_\perp - \hbar\omega_B\left(\nu + \frac{1}{2}\right)\right]|\nu,\ m\rangle = 0, \quad (\hat{L}_z - \hbar m)\,|\nu,\ m\rangle = 0.$$

Etablissons les différentes relations de commutation

$$\begin{aligned} &[H_\perp,\ \hat{\pi}] = -\hbar\omega_B\hat{\pi}, \quad [H_\perp,\ \hat{\pi}^+] = \hbar\omega_B\hat{\pi}^+, \\ &[\hat{L}_z,\ \hat{\pi}] = -\hbar\hat{\pi}, \quad\quad [\hat{L}_z,\ \hat{\pi}^+] = \hbar\hat{\pi}^+. \end{aligned} \quad (26.12)$$

On peut alors définir l'action des opérateurs $\hat{\pi}$ et $\hat{\pi}^+$ sur les fonctions $|\nu, m\rangle$

$$\begin{aligned}\hat{\pi}^+|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu+1}\,|\nu+1, m+1\rangle,\\ \hat{\pi}|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu}\,|\nu-1, m-1\rangle.\end{aligned} \tag{26.13}$$

Ces opérateurs augmentent (ou diminuent) simultanément d'une unité les deux nombres quantiques.

Introduisons les opérateurs agissant seulement sur le nombre quantique magnétique des fonctions $|\nu, m\rangle$

$$\begin{aligned}\hat{\mathscr{L}}_+|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu-m}\,|\nu, m+1\rangle,\\ \hat{\mathscr{L}}_-|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu-m+1}\,|\nu, m-1\rangle.\end{aligned} \tag{26.14}$$

On constate que, ν étant fixé, le nombre quantique m ne peut prendre que les valeurs ν, $\nu-1$, ..., -1, -2, ... Les opérateurs ainsi définis vérifient la relation de commutation

$$[\hat{\mathscr{L}}_+, \hat{\mathscr{L}}_-] = 1.$$

Les opérateurs $\hat{\mathscr{L}}_-\hat{\pi}^+$ et $\hat{\mathscr{L}}_+\hat{\pi}$ augmentent et diminuent d'une unité le nombre quantique ν:

$$\begin{aligned}\hat{\mathscr{L}}_-\hat{\pi}^+|\nu, m\rangle &= \sqrt{(\nu+1)(\nu-m)}\,|\nu+1, m\rangle,\\ \hat{\mathscr{L}}_+\hat{\pi}|\nu, m\rangle &= \sqrt{\nu(\nu-m+1)}\,|\nu-1, m\rangle.\end{aligned} \tag{26.15}$$

En utilisant les opérateurs $\hat{\pi}^+$ et $\hat{\mathscr{L}}_-$ on peut obtenir les fonctions d'onde de tous les états stationnaires $|\nu, m\rangle$ à partir de l'état vide $|0, 0\rangle$ par la relation:

$$|\nu, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu!\,(\nu-m)!}}\,\hat{\mathscr{L}}_-^{\nu-m}\,(\hat{\pi}^+)^\nu\,|0, 0\rangle. \tag{26.16}$$

Dans l'énergie (26.10) nous n'avons pas tenu compte du spin de l'électron. Si l'on néglige les interactions spin-orbite faibles, on peut écrire l'opérateur d'interaction du spin électronique avec le champ magnétique extérieur sous la forme

$$-\frac{e\hbar}{2\mu c}\,\sigma_z B, \tag{26.17}$$

où $\sigma_z = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$ est une matrice de spin de Pauli. Les valeurs propres de l'opérateur (26.17) correspondant aux deux états de spin de l'électron sont $\mp\frac{e\hbar B}{2\mu c}$. Chacun des niveaux (26.10) se scinde ainsi en deux, et l'énergie de l'électron est donnée par la formule de Landau

$$E_{\nu, s_z}(k_z) = \left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_B + \frac{e\hbar}{\mu c}\,s_z B + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2\mu}, \tag{26.18}$$

où $s_z = 1/2$, $-1/2$. Le troisième terme de (26.18) représente l'énergie du mouvement de l'électron dans la direction du champ.

§ 27. Masse effective cyclotron de l'électron de conduction

Une description quantique du mouvement de l'électron dans la bande de conduction n'est véritablement nécessaire que si le champ électromagnétique varie rapidement avec le temps. Dans de nombreux cas, on peut se contenter d'une description quasi classique. Ces conditions sont réaliséees pour un champ magnétique extérieur lentement variable dans l'espace et dans le temps ou encore si le champ est constant et homogène dans le cristal. Dans ce dernier cas il faut que son intensité reste petite vis-à-vis du champ inter- ou intra-atomique (10^8 à 10^9 Oe) et que les dimensions de la trajectoire de l'électron soient grandes par rapport aux distances interatomiques. L'électron est alors considéré comme une quasi-particule caractérisée par une loi de dispersion $E(\mathbf{k})$ bien déterminée.

Soit donc un électron en mouvement dans un cristal soumis à un champ magnétique extérieur constant et homogène d'induction $\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$. Soient m_ν^{*-1} ($\nu = 1, 2, 3$) les trois valeurs principales du tenseur inverse de la masse effective de l'électron. L'hamiltonien de l'électron dans le cristal est

$$H = \sum_{\nu=1}^{3} \frac{1}{2m_\nu^*} \left(\hat{p}_\nu + \frac{e}{c} A_\nu\right)^2, \tag{27.1}$$

où $e > 0$, $\hat{p}_\nu = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\nu}$. A partir de l'expression (27.1), on trouve les relations d'Heisenberg pour les opérateurs suivants:

$$v_\nu = \frac{dr_\nu}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [r_\nu, H] = \frac{1}{2m_\nu^*} \left(\hat{p}_\nu + \frac{e}{c} A_\nu\right), \tag{27.2}$$

$$\dot{\hat{\mathbf{p}}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{p}}, H] = -\frac{e}{c} [\mathbf{vB}]. \tag{27.3}$$

Les égalités opératorielles (27.2) et (27.3) sont du même type que les expressions donnant la valeur moyenne des grandeurs correspondantes dans l'espace libre. Par conséquent, dans le cristal, comme dans l'espace libre, la force de Lorentz $F = \frac{e}{c} [\mathbf{vB}]$ reste perpendiculaire à la vitesse de l'électron et n'en modifie pas l'énergie.

Pour chaque bande énergétique α, la vitesse de l'électron dans l'état stationnaire est déterminée selon (19.13) par la loi de dispersion $E_\alpha(\mathbf{k})$:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_\alpha(\mathbf{k}). \tag{27.4}$$

La vitesse de l'électron dans l'espace $\mathbf{k}$ est donc toujours normale à la surface isoénergétique. Conformément à (27.3), la variation de

la quasi-impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ est perpendiculaire à la fois à la direction de l'induction magnétique **B** et à la vitesse **v**. L'extrémité du vecteur **k** se déplace donc dans l'espace **k** suivant une courbe située à la surface isoénergétique $E(\mathbf{k}) = \text{const}$, et dans un plan perpendiculaire à **B**.

La composante du vecteur **k** parallèle au champ magnétique **B** ne varie pas. Soient $\mathbf{k}_\perp$ et $\mathbf{v}_\perp$ les composantes du vecteur d'onde **k** et de la vitesse, perpendiculaires au champ **B**. Les équations (27.3) et (27.4) deviennent

$$\dot{\mathbf{k}}_\perp = -\frac{e}{\hbar c}[\mathbf{v}_\perp \mathbf{B}], \quad \mathbf{v}_\perp = \frac{1}{\hbar}\frac{\delta E(\mathbf{k})}{\delta q}, \tag{27.5}$$

où δq est la plus courte distance dans l'espace **k** séparant au point k deux orbites d'énergies E et $E + \delta E$.

Dans la plupart des phénomènes physiques relatifs aux métaux, les électrons dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi jouent

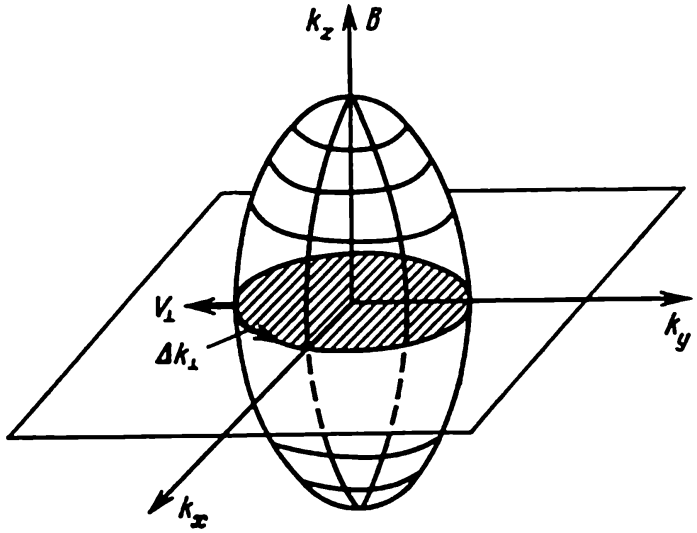


Fig. 33. Trajectoires du mouvement de l'électron dans l'espace **k**, formées par l'intersection d'un plan perpendiculaire au champ magnétique et de la surface de Fermi.

le plus grand rôle. L'équation (27.5) montre que l'électron dont l'énergie égale l'énergie de Fermi se déplace dans l'espace **k** suivant une orbite formée par l'intersection de la surface de Fermi et du plan perpendiculaire au champ magnétique (fig. 33). Pour un électron situé au voisinage d'un extrémum de la bande de conduction, cette trajectoire est généralement une courbe fermée périodiquement parcourue par l'électron. Lorsque la surface de Fermi est ouverte, dans certaines directions du champ, le mouvement de l'électron est apériodique

Plaçons-nous dans le cas d'une trajectoire fermée. La période de rotation de l'électron sur cette orbite plane k_x, k_y (k_z étant constant)

est

$$T = \oint \frac{dk_\perp}{|\dot{k}_\perp|}. \tag{27.6}$$

Substituant les valeurs (27.5) obtenues pour $k_\perp$ et $v_\perp$, on a

$$T = \frac{c\hbar^2}{eB} \oint \frac{dk_\perp \delta q}{\delta E}. \tag{27.7}$$

On constate facilement que l'intégrale $\oint dk_\perp \, \delta q = \left|\frac{\partial S}{\partial E}\right| \delta E$ représente la variation de section de l'orbite lorsque l'on passe de la surface isoénergétique E à la surface $E + \delta E$.

(27.7) permet de déterminer la fréquence cyclotron

$$\omega_B \equiv \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eB}{c\hbar^2 \left|\frac{\partial S}{\partial E}\right|}. \tag{27.8}$$

Comparant cette expression avec (26.3), on peut exprimer la fréquence cyclotron dans le cristal par la formule

$$\omega_B = \frac{e}{|m_B^*| c} B, \tag{27.9}$$

où

$$m_B^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial E} \tag{27.10}$$

représente une certaine masse effective dépendant de la géométrie de la surface de Fermi. La masse (27.10) est appelée *masse effective cyclotron*. Elle dépend de la forme de la surface isoénergétique et de la valeur k_z définissant la position du plan de l'orbite. Pour l'étude du mouvement de l'électron dans un champ magnétique il est plus commode d'utiliser la masse effective cyclotron m_B^* que le tenseur inverse de la masse effective qui, dans le cas général, dépend des différentes composantes de $\mathbf{k}$.

La masse effective cyclotron a le même signe que $\partial S/\partial E$. Si à l'intérieur de la surface isoénergétique $E(\mathbf{k}) = E_0$, l'énergie est inférieure à E_0, $\partial S/\partial E$ est positive ainsi que m_B^* et inversement.

Si $m_B^* > 0$, la quasi-particule-électron se propage comme un électron libre, et si $m_B^* < 0$, la quasi-particule se propage comme une charge positive.

En plus de la masse cyclotron (27.10), il importe de définir le déplacement moyen de l'électron le long de la direction du champ B au cours d'une période cyclotron. Ce déplacement, dirigé selon z, est défini par l'intégrale

$$\langle u_z \rangle = \oint v_z \, dt,$$

prise sur la période cyclotron. Compte tenu des équations du mouvement de l'électron dans le champ magnétique,

$$\frac{d}{dt} p_x = -\frac{e}{c} B v_y,$$

on peut écrire

$$\langle u_z \rangle = -\frac{c}{eB} \oint \frac{v_z \, dp_x}{v_y}. \tag{27.11}$$

En utilisant les égalités $v_z = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_z}$ et $v_y = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_y}$, où ε est l'énergie de l'électron, on peut transformer (27.11) en

$$\langle u_z \rangle = \frac{c}{eB} \int \frac{\partial p_y}{\partial p_z} dp_x = -\frac{c}{eB} \frac{\partial S(k_z)}{\partial p_z}. \tag{27.11a}$$

Ici

$$S(k_z) = \oint p_y \, dp_x$$

représente la surface de l'orbite électronique dans l'espace **k** (située dans le plan $k_z = \text{const}$).

L'électron, lorsqu'il se déplace le long d'une orbite ouverte (présentant un mouvement infini), a une période de rotation infinie. C'est pourquoi la notion de masse cyclotron effective, définie comme la fréquence de rotation de l'électron sur son orbite, perd son sens. Cependant le long d'orbites ouvertes, l'électron se propage d'une région de grande énergie à une région de faible énergie.

Comparons le mouvement de l'électron dans l'espace direct au mouvement dans l'espace réciproque. Selon (27.5), la projection de la vitesse $v_\perp$ sur le plan perpendiculaire au champ magnétique (dans l'espace direct) est perpendiculaire à la vitesse $\dot{\mathbf{k}}_\perp$ dans l'espace **k**. Son module peut être obtenu en multipliant $\dot{k}_\perp$ par le facteur $\hbar c/eB$. La projection sur le plan xy de la trajectoire dans l'espace direct peut être simplement obtenue à partir de la projection sur xy de la trajectoire dans l'espace **k** par une homothétie de rapport $c\hbar/eB$, suivie d'une rotation de $\pi/2$ dans le plan xy *).

Sur des surfaces isoénergétiques ouvertes, la trajectoire des électrons peut être soit ouverte, soit fermée, selon la direction du

*) Dans l'aluminium, la valeur de k à la surface de Fermi est $1{,}75 \cdot 10^8$ cm^{-1}. Pour un champ de 10^3 Oe, l'ordre de grandeur du rapport d'homothétie est $c\hbar/eB \approx$ $\approx 0{,}66 \cdot 10^{-10}$ cm^{-1}. Par conséquent, pour l'aluminium soumis à un champ de $\sim 10^3$ Oe, les électrons de la surface de Fermi se déplacent sur une orbite de rayon $\sim 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm, considérablement plus grand que la constante du réseau.

champ magnétique et la valeur de k_z. Dans le cas d'une trajectoire ouverte (dans un métal de dimensions infinies), l'électron s'éloigne à l'infini dans le plan perpendiculaire au champ. D'habitude les dimensions des échantillons métalliques étudiés sont assez grandes par rapport à la constante du réseau, pour que l'on puisse considérer le mouvement de l'électron comme infini.

Pour des surfaces isoénergétiques périodiques ouvertes, on peut aussi définir, pour certaines directions du champ magnétique, un déplacement moyen de l'électron par période. Supposons par exemple que la surface isoénergétique dans l'espace **k** ait la forme d'un cylindre ondulé d'axe parallèle à k_x. Si le champ magnétique **B** est parallèle à z, les mouvements de l'électron le long de k_y dans l'espace **k** et le long de x dans l'espace direct sont périodiques. Si, pour une période, la valeur de k_x varie de $l = \oint dk_x$, le déplacement moyen de l'électron le long de y, pour une période, sera

$$\langle u_y \rangle = \oint v_y \, dt = -\frac{c}{eB} \oint dp_x = -\frac{c\hbar l}{eB}$$

et ne dépend pas de z.

27.1. Lien entre la masse cyclotron et le tenseur inverse de la masse effective de l'électron. La masse effective cyclotron de chaque bande α est définie par la loi de dispersion de l'électron E_α (**k**). Les surfaces isoénergétiques, situées près du centre (ou de tout autre extrémum) de la zone de Brillouin, peuvent être calculées à partir des composantes du tenseur $\frac{1}{m_v^*}$ inverse de la masse effective. Dans ce cas on peut exprimer la masse cyclotron à partir de ce tenseur.

Soit le cas le plus simple, lorsque la loi de dispersion est définie par l'expression

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_t^*}(k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_l^*} k_z^2,$$

où m_l^* et m_t^* sont les masses effectives positives longitudinale et transversale de l'électron.

Supposons que le champ magnétique forme avec l'axe des z un angle θ dans un plan perpendiculaire à l'axe des y. Les composantes du potentiel vecteur correspondant au champ homogène **B** sont

$$B_x = B_z = 0, \quad B_y = B\,(x\cos\theta + z\sin\theta). \tag{27.12}$$

L'hamiltonien (27.1) devient

$$H = \frac{1}{2m_t^*}\left\{\hat{p}_x^2 + \left[p_y + \frac{eB}{c}(x\cos\theta + z\sin\theta)\right]^2\right\} + \frac{1}{2m_l^*}\hat{p}_z^2. \tag{27.13}$$

En utilisant (27.2) et (27.3), on trouve les équations opératorielles du mouvement

$$\dot{\hat{p}}_y = 0,$$

$$\dot{\hat{p}}_x = -\frac{eB\cos\theta}{cm_t^*}\left[\hat{p}_y + \frac{eB}{c}(x\cos\theta + z\sin\theta)\right], \tag{27.14}$$

$$\dot{\hat{p}}_z = -\frac{eB\sin\theta}{cm_t^*}\left[\hat{p}_y + \frac{eB}{c}(x\cos\theta + z\sin\theta)\right],$$

$$\dot{x} = \hat{p}_x/m_t^*, \quad \dot{z} = \hat{p}_z/m_l^*. \tag{27.15}$$

Différentions (27.14) par rapport à t. Compte tenu de (27.15), nous obtenons

$$\ddot{\hat{p}}_x = -\frac{e^2B^2}{c^2m_t^*}\left[\frac{\hat{p}_x\cos\theta}{m_t^*} + \frac{\hat{p}_z\sin\theta}{m_l^*}\right]\cos\theta,$$

$$\ddot{\hat{p}}_z = -\frac{e^2B^2}{c^2m_t^*}\left[\frac{\hat{p}_x\cos\theta}{m_t^*} + \frac{\hat{p}_z\sin\theta}{m_l^*}\right]\sin\theta.$$

Cherchons les solutions de ces équations sous la forme

$$\hat{p}_x/\hat{p}_{x0} = \hat{p}_z/\hat{p}_{z0} = \exp(i\omega t),$$

nous obtenons alors un système d'équations homogène

$$\left(\omega^2 - \frac{e^2B^2}{c^2m_t^{*2}}\cos^2\theta\right)\hat{p}_x - \frac{e^2B^2}{m_t^*m_l^*c^2}\hat{p}_z\sin\theta\cos\theta = 0,$$

$$\frac{e^2B^2}{c^2m_t^{*2}}\hat{p}_x\sin\theta\cos\theta - \left(\omega^2 - \frac{e^2B^2}{m_t^*m_l^*c^2}\right)\hat{p}_z = 0.$$

Ce système admet une solution non nulle si

$$\omega^2\left[\omega^2 - \frac{e^2B^2}{c^2}\left(\frac{\cos^2\theta}{m_t^{*2}} + \frac{\sin^2\theta}{m_t^*m_l^*}\right)\right] = 0.$$

On en conclut que la masse effective cyclotron est donnée par l'expression

$$\omega_B^2 = \frac{e^2B^2}{c^2}\left(\frac{\cos^2\theta}{m_t^{*2}} + \frac{\sin^2\theta}{m_t^*m_l^*}\right). \tag{27.16}$$

Comparant (27.16) et (27.9) nous trouvons la relation liant la masse cyclotron aux masses effectives de l'électron

$$\left(\frac{1}{m_B^*}\right)^2 = \frac{\cos^2\theta}{m_t^{*2}} + \frac{\sin^2\theta}{m_t^*m_l^*}. \tag{27.17}$$

Ainsi, lorsque le champ magnétique est parallèle à z, la trajectoire de l'électron est située dans le plan xy et la masse cyclotron coïncide

avec la masse effective transverse m_t^*. Si le champ **B** est dirigé parallèlement $\hat{x}$, la trajectoire est située dans le plan yz et la masse cyclotron m_B^* est égale à $\sqrt{m_t^* m_l^*}$.

Dans le cas étudié, la masse cyclotron ne dépend que de l'orientation du champ magnétique (angle θ) par rapport à la surface isoénergétique, et non de la position de la section k_z. Cette propriété est valable chaque fois que la surface isoénergétique est ellipsoïdale : la fréquence cyclotron est identique pour toutes les sections parallèles.

§ 28. Méthodes expérimentales mettant en évidence le mouvement cyclique des électrons dans un champ magnétique

Nous avons étudié ci-dessus le mouvement des électrons sur une orbite fermée, sans tenir compte de leur interaction avec les phonons et avec les irrégularités du réseau cristallin (impuretés, lacunes, etc.). Le caractère cyclique du mouvement électronique apparaît dès que la période de rotation des électrons est inférieure à la durée séparant deux chocs successifs de l'électron avec une impureté ou un phonon. Autrement dit, le mouvement cyclique de l'électron apparaît dès que le libre parcours moyen de cette particule entre deux chocs est nettement supérieur au diamètre de sa trajectoire fermée. Ces conditions sont réalisées à très basse température, pour des monocristaux très purs et pour des champs d'intensité assez grande. Si on augmente le champ magnétique, on peut diminuer les dimensions de l'orbite, ainsi que la période de rotation. Il convient cependant de ne pas dépasser certaines limites, lorsque les dimensions de l'orbite deviennent comparables à la constante du réseau, ou lorsque l'intensité du champ risque de modifier la forme des surfaces isoénergétiques, c'est-à-dire les lois de dispersion $E(\mathbf{k})$.

Ces conditions sont réalisées pour toute une série de cristaux très purs, à des températures de quelques degrés absolus, dans un champ magnétique de $\sim 10^4$ Oe.

28.1. Résonance cyclotron dans les semi-conducteurs et les métaux. Pour mesurer la fréquence cyclotron des électrons dans un cristal soumis à un champ magnétique extérieur homogène et constant, il convient d'étudier l'absorption et la réflexion d'une onde électromagnétique de fréquence appropriée de polarisation circulaire, se propageant dans la même direction que le champ magnétique. Lorsque la fréquence de l'onde coïncide avec la fréquence cyclotron, on assiste à une augmentation brutale de l'absorption et de la réflexion de l'onde sur la surface du cristal. Cette résonance fut prévue indépendamment par Dorfman [61] et Dingle [62].

Si le temps de relaxation du mouvement cyclotron $1/\gamma$ (proportionnel au temps moyen entre deux chocs électron-phonon ou

inhomogénéités du réseau) est sensiblement supérieur à la période $2\pi/\omega_B$, la courbe d'absorption de l'onde électromagnétique en fonction de la fréquence ω présentera un maximum au voisinage de la fréquence ω_B avec une largeur γ.

Les semi-conducteurs très purs, à basse température se prêtent assez bien à une étude de résonance cyclotron. Dans la bande de conduction, il y a en effet assez peu d'électrons (ou de trous dans la bande de valence), et la surface isoénergétique occupée par les électrons de plus grande énergie a une forme ellipsoïdale (car elle est située au voisinage du centre ou d'un autre minimum de la zone de Brillouin). Comme nous l'avons montré au § 27.1, la fréquence cyclotron ω_B, dans ce cas, conserve la même valeur pour toutes les sections de la surface isoénergétique perpendiculaires au champ **B**. En mesurant ω_B pour les différentes orientations du champ magnétique, on peut obtenir des indications sur la valeur des demi-axes de l'ellipsoïde d'énergie et sur son orientation dans le cristal. L'application aux métaux de la méthode précédente se heurte à toute une série de difficultés. 1. La densité d'électrons N dans la bande de conduction est grande. En raison des oscillations de plasma (voir § 16), les ondes électromagnétiques de fréquence ω inférieure à la fréquence de plasma ω_p ($\omega_p = 4\pi e^2 N/\mu$ — si $N = 10^{22}$ à 10^{23} cm^{-3}, $\omega_p = 10^{15}$ à 10^{16} s^{-1}) sont presque totalement réfléchies à la surface du métal. Si l'on prenait la masse cyclotron égale à la masse de l'électron libre, pour que la fréquence cyclotron ω_B soit supérieure à la fréquence de plasma ω_p il faudrait utiliser des champs magnétiques d'intensité 10^7 à 10^8 œrsteds. 2. Les ondes électromagnétiques de haute fréquence, à cause de l'effet de peau, ne pénètrent pratiquement pas dans le métal. Par exemple, pour des ondes radio de fréquence $\omega \approx 10^{10}$ à 10^{12} s^{-1}, la profondeur de pénétration est 10^{-5} à 10^{-6} cm. 3. En raison de la grande densité d'électrons dans la bande de conduction, la surface de Fermi correspond à des énergies assez importantes, et, même pour des cristaux cubiques simples, la forme de la surface de Fermi diffère notablement de la forme ellipsoïdale. Ainsi, à des sections différentes, perpendiculaires au champ **B**, correspondent des fréquences cyclotron différentes (voir § 27.1).

En 1956, des physiciens soviétiques de Kharkov [63] proposèrent une nouvelle méthode pour observer la fréquence cyclotron dans les métaux. Au lieu d'utiliser, comme pour les semi-conducteurs, un champ magnétique et une onde électromagnétique se propageant dans la même direction (soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon), le champ magnétique est orienté parallèlement à la surface de l'échantillon (fig. 34). L'axe de la trajectoire (hélicoïdale) des électrons est alors dans le plan de l'échantillon. Pour un champ de 10^3 à 10^4 Oe et un rayon de l'orbite égal à 10^{-3} cm, la fréquence cyclotron est située dans le domaine des ondes centimétriques. Pour une profondeur de pénétration de 10^{-6} cm, l'électron, pendant la majeure

partie de son parcours, ne subit pas l'influence de l'onde électromagnétique. Cependant, si la période de l'onde radio est égale à la période de rotation de l'électron ou multiple de celle-ci, chaque fois que l'électron passera dans la couche superficielle soumise au rayonnement, il sera accéléré (on ralenti selon le cas). Cette accélération est analogue à l'accélération d'une particule chargée à l'intérieur du dé d'un cyclotron. Pour cette raison, l'interaction résonante

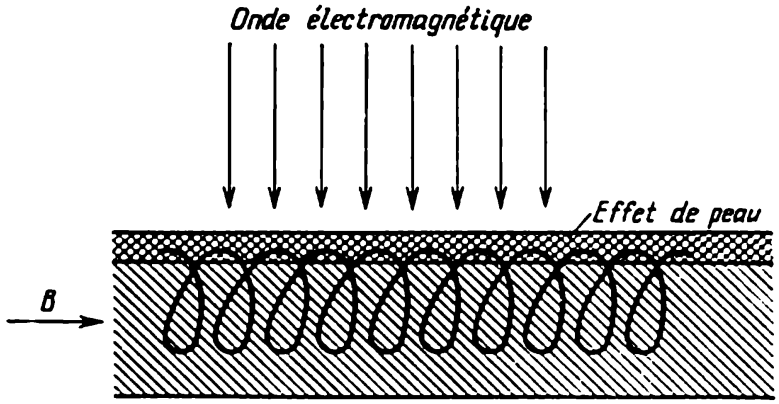


Fig. 34. Résonance cyclotron dans une feuille métallique.

de ces électrons avec une onde radio dont le champ électrique est parallèle aux branches de la spirale est appelée *résonance cyclotron.*

Comme la surface de Fermi des électrons de conduction des métaux est complexe (puisqu'elle diffère de l'ellipsoïde), la fréquence de rotation des électrons $\omega_B(k_z)$ dépend de la projection k_z du vecteur d'onde sur la direction du champ **B**, c'est-à-dire de la position du plan de section de la surface isoénergétique. Parmi toutes les fréquences $\omega_B(k_z)$ possibles, celles qui correspondent à un plus grand peuplement en électrons présenteront une résonance notable (absorption intense des ondes radio). Ces fréquences correspondent aux maxima et aux minima de la fonction $\omega_B(k_z)$ (et de $m_B^*(k_z)$), puisque à ces fréquences la période de rotation des électrons varie peu avec k_z.

Habituellement on utilise une fréquence ω fixe et on fait varier le champ B. La résonance se produit lorsque

$$\omega = \frac{neB}{c|m_B^*|}, \tag{28.1}$$

où m_B^* est la masse effective cyclotron correspondant au maximum ou au minimum de la fonction $m_B^*(k_z)$; n est un nombre entier prenant les valeurs 1, 2, . . . Dans les métaux à la résonance cyclotron, l'absorption des ondes radio présente plusieurs pics (correspondant à différents n), contrairement à ce que l'on observe habituellement dans les phénomènes de résonance usuels.

L'échantillon ayant la forme d'une feuille mince, la résonance cyclotron ne peut être observée si l'épaisseur de la feuille est infé-

rieure au diamètre de l'orbite. Dans ce cas les électrons, en se réfléchissant à la surface du cristal, détruisent le synchronisme du processus. Si on diminue l'intensité du champ magnétique, les dimensions de l'orbite électronique augmentent. Lorsque le diamètre orbital est égal à l'épaisseur du feuillet monocristallin, la résonance disparaît. La valeur limite du champ magnétique ainsi obtenue permet de calculer les dimensions de la section correspondante de la surface de Fermi. Si l'on répète cette opération pour d'autres orientations de la surface du feuillet par rapport aux axes cristallographiques, on peut obtenir des informations sur la forme de la surface de Fermi.

L'effet des dimensions de l'échantillon sur la résonance cyclotron fut découvert par Kaner [64]. Les premières découvertes expérimentales concernant cet effet ont été réalisées par Khaïkin [65] sur une feuille d'étain.

Pour décrire la résonance cyclotron, nous avons, jusqu'à présent, utilisé une description classique des phénomènes. L'étude quantique du mouvement de l'électron dans un cristal soumis à un champ magnétique permet de prévoir des résonances multiples sur des fréquences discrètes Ω_n, remplissant la condition $\omega\tau > c_F/\hbar\omega$, où $\omega \sim \Omega_n$, τ est le temps de libre parcours moyen de l'électron. La théorie de ce phénomène, appelé *résonance cyclotron quantique*, a été développée par Lifshitz [66].

§ 29. Quantification du mouvement d'un électron de conduction soumis à un champ magnétique

Nous avons montré au § 26 que le mouvement libre de l'électron dans le plan perpendiculaire au champ magnétique était quantifié de la même manière qu'un oscillateur harmonique, dont la fréquence serait la fréquence de Larmor $\omega_B = eB/mc$. Dans certaines conditions, on doit aussi observer cette quantification pour les électrons de conduction dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi, dans un cristal soumis à l'action d'un champ magnétique constant et homogène.

Pour voir apparaître le caractère quantique du mouvement des électrons du cristal il faut 1) que les trajectoires constituées par la section de la surface de Fermi et du plan perpendiculaire au champ soient des orbites fermées, 2) que la durée d'une révolution électronique autour de sa trajectoire soit notablement supérieure au temps de relaxation, 3) enfin que la différence d'énergie entre deux niveaux discrets soit supérieure à l'énergie d'agitation thermique. Ces deux dernières conditions sont satisfaites à basse température, pour un cristal très pur soumis à l'action d'un champ magnétique intense (voir plus bas).

Déterminons l'énergie et les fonctions d'onde du mouvement quantique de l'électron dans le cas le plus simple, où la surface de Fermi est un ellipsoïde de révolution, caractérisé par les masses effectives transversale m_t^* et longitudinale m_l^*. Le champ magnétique est dirigé le long de l'axe de symétrie de l'ellipsoïde (axe z) (fig. 35). Le potentiel vecteur A possède une composante non nulle $A_y = xB$. L'hamiltonien de l'électron de conduction est dans ce champ

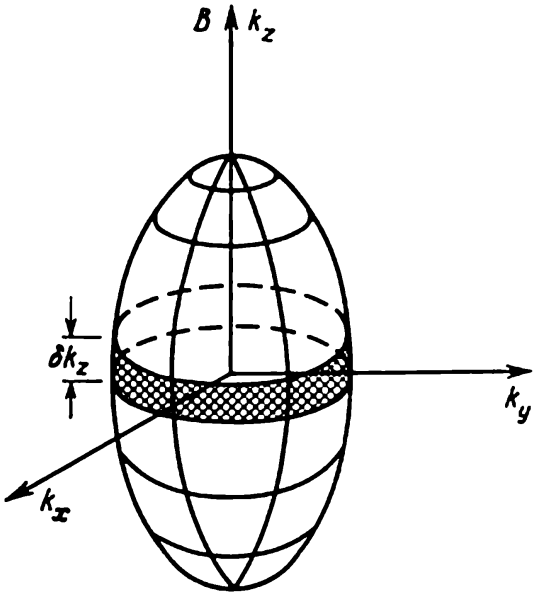


Fig. 35. Trajectoires de l'électron dans l'espace k.

$$H = \frac{1}{2m_t^*}\left[\hat{p}_x^2 + \left(\hat{p}_y + \frac{e}{c}xB\right)^2\right] + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_l^*}. \qquad (29.1)$$

Pour un mouvement perpendiculaire au champ, la fréquence cyclotron, conformément à (27.16), est définie par la masse m_t^*

$$\omega_B = \frac{eB}{cm_t^*}. \qquad (29.1a)$$

Utilisant les deux dernières relations (29.1) et (29.1a), on trouve les équations d'Heisenberg pour les opérateurs

$$\dot{x} = \hat{p}_x/m_t^*, \quad \dot{z} = \hat{p}_z/m_l^*, \quad \dot{y} = (\hat{p}_y + m_t^*\omega_B x)/m_t^*, \qquad (29.2)$$

$$\dot{\hat{p}}_y = \dot{\hat{p}}_z = 0, \quad \dot{\hat{p}}_x = -(\hat{p}_y + m_t^*\omega_B x)\,\omega_B. \qquad (29.3)$$

Les relations (29.3) montrent que les projections des impulsions $\hat{p}_y$ et $\hat{p}_z$ sont des intégrales de mouvement. C'est pourquoi, dans l'état stationnaire

$$p_y = \hbar k_y, \quad p_z = \hbar k_z. \qquad (29.4)$$

Différentions (29.2) par rapport au temps. Compte tenu de (29.3) et de (29.4), nous obtenons

$$\ddot{x} + \omega_B^2 (x - x_{k_y}) = 0, \qquad (29.5)$$

où

$$x_{k_y} \equiv -\hbar k_y/m_t^*\omega_B. \qquad (29.6)$$

L'équation (29.5) coïncide avec l'équation d'un oscillateur harmonique effectuant des oscillations autour d'une position d'équilibre définie par (29.6), qui est fonction de la projection du vecteur d'onde

k_y. L'énergie du mouvement de l'électron dans le plan k_x, k_y est donc déterminée par la fréquence cyclique ω_B et le nombre quantique ν à valeurs entières

$$E_\nu = \hbar\omega_B\left(\nu + \frac{1}{2}\right), \quad \nu = 0, 1, \ldots \tag{29.7}$$

La formule (29.7) rappelle par sa forme les niveaux équidistants (26.18) de l'électron libre dans un champ magnétique constant. Cependant, la fréquence cyclique ω_B de l'électron de conduction dépend, dans le cas général, de ε et de k_z, et les niveaux (29.7) ne sont pas équidistants.

Le mouvement le long de trajectoires ouvertes n'est pas quantifié dans l'approximation quasi classique. Zilberman [67] a étudié en détail le cas d'une trajectoire dans l'espace **k**, perpendiculaire au champ magnétique **B**, ouverte et périodique (par exemple pour un métal dont la surface de Fermi a la forme d'un cylindre ondulé). Dans le spectre continu apparaissent alors des bandes équidistantes ou quasi équidistantes, dont la largeur est de l'ordre de ε^4, où $\varepsilon = a/\sqrt{\hbar c/eB}$, a étant la constante du réseau. Pour $B \approx 10^4$ Oe, $\varepsilon \approx 10^{-2}$.

A chaque niveau E_ν correspondent plusieurs fonctions d'onde oscillatoires

$$\varphi_{\nu, k_y}(x - x_{k_y}), \tag{29.8}$$

dépendant du nombre quantique k_y (par l'intermédiaire de (29.6)). Le niveau d'énergie est donc dégénéré et la multiplicité de cette dégénérescence est donnée par le nombre des valeurs possibles de k_y, pour lesquelles la position d'équilibre x_{k_y} est située à l'intérieur du métal. Si l'échantillon métallique est parallélépipédique, d'arêtes L_x, L_y, L_z, les valeurs possibles de x_{k_y} sont incluses dans l'intervalle

$$0 \leqslant x_{k_y} \leqslant L_x.$$

Conformément à (29.6), les valeurs possibles de k_y sont donc comprises dans l'intervalle

$$0 \leqslant k_y \leqslant L_x m_i^* \omega_B/\hbar.$$

Puisque deux valeurs consécutives de k_y sont distantes de $2\pi/L_y$, le nombre total de valeurs de k_y (c'est-à-dire le degré de dégénérescence du niveau (29.7)) est

$$N(\nu, k_y) = \frac{L_x L_y m_i^* \omega_B}{2\pi\hbar} = \frac{L_x L_y eB}{2\pi c\hbar}. \tag{29.9}$$

La formule de la dégénérescence (29.9) se fonde sur l'hypothèse que le métal et le champ magnétique sont homogènes; cette hypothèse implique que tous les points x_{k_y} autour desquels tourne l'élec-

tron sont équivalents. Dans un cristal hétérogène, cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée. D'ailleurs la périodicité du réseau suffit à lever partiellement la dégénérescence [67] : les niveaux énergétiques (29.7) sont en effet un peu diffus.

Calculons, dans le cas le plus général, le degré de dégénérescence. Celui-ci est égal au nombre d'états k_x, k_y qui, en l'absence de champ magnétique, sont inclus entre deux orbites quantiques du plan (k_x, k_y). En réalité, lors d'une transition entre les deux surfaces isoénergétiques d'énergies E et $E + \Delta E$, la surface de leur section avec le plan perpendiculaire à **B** varie de

$$\Delta S = 2\pi m_B^* \Delta E/\hbar^2, \tag{29.10}$$

conformément à (27.10). Pour une transition entre deux états quantiques, $\Delta E = \hbar\omega_B = \hbar eB/cm_B^*$. Pour retrouver le degré de dégénérescence (29.9), il suffit alors de diviser l'expression obtenue pour ΔS par la surface $(2\pi)^2/L_xL_y$ relative à un état quantique dans l'espace **k** libre.

Ainsi, les états stationnaires de l'électron de conduction dans un champ magnétique constant **B** sont caractérisés par l'énergie

$$E_{\nu, k_z} = \hbar\omega_B \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z}{2m_l^*}, \tag{29.11}$$

et les fonctions d'onde

$$\psi_{\nu, k_z, k_y}(x, y, z) = \varphi_\nu (x - x_{k_y})\, e^{ik_z z} e^{ik_y y}. \tag{29.12}$$

Si k_z est inclus dans l'intervalle k_z, $k_z + dk_z$, le nombre total d'états possibles (29.12) dans l'unité de volume du cristal est

$$N(\nu, k_y, k_z)\, dk_z = B\rho\, dk_z, \tag{29.13}$$

où

$$\rho = \frac{e}{4\pi^2 c\hbar} \tag{29.14}$$

représente la densité d'états.

Compte tenu de (29.10) et (29.7), la surface de l'orbite de nombre quantique ν dans le plan (k_x, k_y) est quantifiée et vaut :

$$S_k(\nu) = 2\pi eB \left(\nu + \frac{1}{2}\right)/\hbar c.$$

Pour passer dans l'espace direct, il convient d'utiliser le rapport d'homothétie utilisé au § 27 Multiplions donc $S_k(\nu)$ par $\left(\frac{c\hbar}{eB}\right)^2$, nous trouvons la surface de l'orbite quantique dans l'espace direct

$$S_{xy}(\nu) = c2\pi\hbar\,(\nu + 1/2)/eB. \tag{29.15}$$

Cette expression permet de calculer le flux magnétique Φ traversant l'orbite quantique

$$\Phi \equiv BS_{xy}(\nu) = \varphi_0(\nu + 1/2),$$

où

$$\varphi_0 \equiv 2\pi\hbar c/e$$

représente l'unité universelle de flux magnétique dans le cristal (*quantum de flux*). Cette grandeur ne dépend que des constantes universelles c, e, $\hbar$. Elle est égale à $4{,}1 \cdot 10^{-7}$ Oe · cm^2.

§ 30. Effet de Haas-Van Alphen

Comme nous l'avons indiqué plus haut, pour un électron de conduction placé dans un champ magnétique, un certain nombre de conditions sont nécessaires pour observer un effet quantique: 1) la période de révolution de l'électron sur son orbite doit être bien supérieure au temps de relaxation; 2) l'énergie cyclotron doit être supérieure à l'énergie moyenne d'agitation thermique et notablement inférieure à l'énergie de Fermi. Les métaux remplissant ces conditions présentent certaines caractéristiques, qui n'existent pas pour les diélectriques et les semi-conducteurs. En particulier, leur moment magnétique est une fonction oscillatoire du champ magnétique (*effet de Haas-Van Alphen*). Les caractéristiques fondamentales de ces oscillations sont dues aux particularités de la surface de Fermi. Leur étude constitue un puissant moyen d'investigation de la surface de Fermi et de la distribution des vitesses des électrons sur cette surface.

Utilisant les résultats du paragraphe précédent, il est facile d'obtenir une interprétation qualitative de l'effet de Haas-Van Alphen. Soit un cristal au zéro absolu. Tous les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi sont occupés par les électrons. Les autres états, dont l'énergie est supérieure, sont vacants.

La densité électronique (la masse effective étant m^*, l'énergie ϵ, le champ magnétique B) dans l'unité de volume du cristal est, conformément à (29.13):

$$N(\epsilon) = \rho B \sum_{\nu=0}^{\nu_0} \int \delta(\epsilon - E_{\nu, k_z})\, dk_z, \tag{30.1}$$

où $\nu_0 \gg 1$. Si la surface de Fermi est un ellipsoïde de révolution, le champ magnétique étant dirigé le long de l'axe de symétrie,

$$E_{\nu, k_z} = \hbar\omega_B\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \hbar^2 k_z^2/2m_l^*, \tag{30.2}$$

$$\omega_B = eB/cm_l^*. \tag{30.2a}$$

Calculons l'intégrale (30.1) *) contenant des fonctions delta :

$$N(\varepsilon) = \rho B \sqrt{2m_l^*/\hbar^2} \sum_{\nu=0}^{\nu_0} \sqrt{\varepsilon - \hbar\omega_B(\nu + 1/2)}. \tag{30.3}$$

Ici ν_0 est le plus grand nombre entier pour lequel l'expression sous le radical reste positive.

Soit

$$\varepsilon = \hbar\omega_B(\nu_0 + 1/2 + \xi), \quad \xi < 1, \tag{30.4}$$

l'expression (30.3) devient

$$N(\varepsilon) = \rho B \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^3\omega_B}} \left(\frac{1}{\sqrt{\xi}} + \sum_{\nu=0}^{\nu_0-1} \frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu + \xi}} \right). \tag{30.5}$$

Sachant que $\nu_0 \gg 1$, la somme dans (30.5) peut être transformée en intégrale

$$\sum_{\nu=0}^{\nu_0-1} \frac{1}{\sqrt{\nu_0 - \nu + \xi}} \approx \int \frac{d\nu}{\sqrt{\nu_0 - \nu + \xi}} = 2\sqrt{\nu_0 + \xi}.$$

Substituant cette valeur dans (30.5), puis utilisant l'égalité (30.4), nous obtenons l'expression finale de la densité quantique d'électrons d'énergie ε

$$N(\varepsilon) = N_0(\varepsilon)\left[1 + \frac{1}{2\sqrt{\nu_0(\zeta(\varepsilon) - 1/2)}}\right], \tag{30.6}$$

où

$$\zeta(\varepsilon) \equiv \frac{\varepsilon}{\hbar\omega_B} - \nu_0, \tag{30.6a}$$

$$N_0(\varepsilon) \equiv \frac{2\rho B}{\hbar^2\omega_B} \sqrt{m_l^*(2\varepsilon - \hbar\omega_B)} \approx \frac{2\rho B}{\hbar^2\omega_B} \sqrt{2m_l^*\varepsilon}. \tag{30.6b}$$

Il s'ensuit de (30.6) qu'une déviation relative par rapport à une variation monotone de la densité électronique, accompagnant les variations de B et de ε, est donnée par

$$\frac{N(\varepsilon) - N_0(\varepsilon)}{N_0(\varepsilon)} = \frac{1}{2\sqrt{\nu_0[\zeta(\varepsilon) - 1/2]}}. \tag{30.7}$$

On constate que cette grandeur varie par saut des valeurs très faibles $[2\sqrt{\nu_0^2\hbar\omega_B}]^{-1} \approx 0$ pour $\varepsilon \neq (\nu_0 + 1/2)\hbar\omega_B$ jusqu'à l'infini lors-

*) Pour calculer cette intégrale, il faut utiliser l'égalité $\delta[\varphi(x)] = \sum_l \frac{\delta(x - x_l)}{\left|\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{x=x_l}}$, où x_l sont les racines de $\varphi(x) = 0$.

qu'on a

$$(\nu_0 + 1/2)\,\hbar\omega_B = \varepsilon. \tag{30.8}$$

Lorsque le champ varie de ΔB, la densité relative oscille avec une période donnée par la relation

$$(\nu_0 + 1/2)\,\omega_B = (\nu_0 - 1/2)\,\omega_{B+\Delta B}.$$

C'est-à-dire, compte tenu de (30.2a),

$$\Delta B = \frac{B}{\nu_0 + {}^1/_2} \approx \frac{B}{\nu_0}. \tag{30.9}$$

L'amplitude des oscillations de la densité électronique (30.7) tend vers l'infini (lorsque (30.8) est vérifiée), parce que nous n'avons pas tenu compte de l'agitation thermique et de la valeur finie du libre parcours moyen des électrons du cristal. Compte tenu de la température finie du cristal et du temps de libre parcours moyen τ, la fonction $\zeta(\varepsilon) - 1/2$ dans (30.7) doit être remplacée par une autre expression dont la valeur minimale, obtenue lorsque (30.8) est vérifiée, n'est pas nulle, mais égale à

$$(kT + \hbar/\tau)/\hbar\omega_B.$$

Dans ces conditions la valeur maximale de l'amplitude des oscillations quantiques de la densité électronique est

$$\left[\frac{N(\varepsilon) - N_0(\varepsilon)}{N_0(\varepsilon)}\right]_{\max} \approx \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar\omega_B}{\nu_0\,(kT+\hbar/\tau)}} \approx \frac{\hbar\omega_B}{2\sqrt{\varepsilon\,(kT+\hbar/\tau)}}. \tag{30.10}$$

Etudions comment varie l'énergie lorsque le champ B passe par les valeurs critiques. Supposons que l'énergie du niveau ν_0 ($\gg 1$) coïncide avec l'énergie de Fermi dans le champ B_0. D'après (29.13), le nombre d'états occupés dans l'unité de volume du cristal, dans l'intervalle δk_z autour du point $k_z = 0$, est

$$n_0 = (\nu_0 + 1)\,\rho B_0 \delta k_z. \tag{30.11}$$

Cette valeur de n_0 permet d'exprimer l'énergie de ces électrons sous la forme

$$\varepsilon(B_0) = \hbar \sum_{\nu=0}^{\nu_0} (\nu + {}^1/_2)\,\omega_{B_0}\rho B_0 \delta k_z = A n_0^2, \tag{30.12}$$

avec

$$A = e\hbar/(2\rho m_t^* c \delta k_z). \tag{30.12a}$$

Lorsque le champ magnétique B passe par la valeur B_0, les électrons de nombre quantique ν_0 transitent vers d'autres états de la surface de Fermi tels que $k_z \neq 0$. Les autres électrons de nombres quantiques $\nu \leqslant \nu_0 - 1$ restent dans l'état $k_z = 0$, et leur nombre, dans la couche d'épaisseur δk_z, est égal à

$$n = \nu_0 \rho B \delta k_z. \tag{30.13}$$

Leur énergie est An^2. Quant aux $n - n_0$ électrons, qui étaient précédemment dans l'état ν_0, ils ont à présent une énergie égale à l'énergie de Fermi ε_F. Par conséquent, l'énergie de tous les électrons par unité de volume du cristal, compris dans la couche δk_z, dans le champ magnétique B est

$$\varepsilon(B) = An^2 + (n - n_0)\,\varepsilon_F.$$

Sachant que $\nu_0 \gg 1$, on peut exprimer l'énergie de Fermi en fonction de A et de n_0. En effet

$$\varepsilon_F = \hbar\omega_{B_0}(\nu_0 + 1/2) \approx \hbar\omega_{B_0}(\nu_0 + 1) = 2An_0.$$

Donc

$$\varepsilon(B) = A\,[n^2 - 2(n - n_0)\,n_0].$$

Ainsi, lorsque le champ magnétique varie de $\Delta B = B - B_0$, l'énergie des électrons de la couche δk_z (au voisinage du point $k_z = 0$) varie de

$$\varepsilon(B) - \varepsilon(B_0) = e\hbar\,(n - n_0)^2/(2\rho m_t^* c\delta k_z). \qquad (30.14)$$

D'après (30.11) et (30.13), lorsque le champ magnétique augmente de la valeur B_0 à la valeur B, le nombre d'états occupés dans la couche d'épaisseur δk_z varie de

$$n - n_0 = \rho\,[\nu_0 B - (\nu_0 + 1)\,B_0]\,\delta k_z; \quad B > B_0.$$

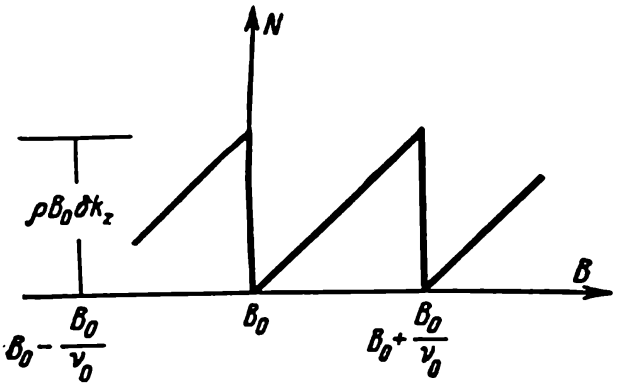


Fig. 36. Variation du nombre d'etats quantiques occupés dans la couche $k_z = 0$ d'épaisseur δk_z.

Par conséquent, la différence $n - n_0$ varie « en dents de scie » (fig. 36). Egale à zéro pour $B = B_0$, elle varie brutalement jusqu'à $-\rho B_0 \delta k_z$ pour des valeurs de B à peine supérieures à B_0. Ensuite elle augmente linéairement avec le champ. Elle s'annule lorsque B atteint la valeur $B_0(1 + 1/\nu_0)$, puis à nouveau chute brutalement jusqu'aux valeurs négatives pour des valeurs de B juste supérieures à $B_0(1 + 1/\nu_0)$. Cela tient à ce que tous les niveaux $\nu_0 - 1$ se libèrent, alors que tous les autres niveaux de nombres quantiques inférieurs ou égaux à $\nu_0 - 2$ restent occupés. Comme l'énergie (30.14) dépend du champ magnétique, on peut définir une aimantation par unité de volume δM du cristal correspondant à la couche δk_z pour $k_z = 0$:

$$\delta M\,(k_z = 0) = -\frac{\partial E\,(k_z = 0)}{\partial B}.$$

Compte tenu de l'égalité $\nu_0 = \frac{\varepsilon_F}{\hbar\omega_B} = cm_l^* c_F/(e\hbar B)$ et de (30.13), nous obtenons

$$\delta M\ (k_z = 0) = -\ (n - n_0)\ \varepsilon_F/B.$$

Les autres couches correspondant à $k_z \neq 0$ contribuent elles aussi à l'aimantation :

$$\delta M\ (k_z) = -\ \varepsilon\ (k_z)\ (n - n_0)/B, \tag{30.15}$$

avec

$$\varepsilon\ (k_z) \equiv \varepsilon_F - \hbar^2 k_z^2/2m_l^*.$$

Lorsque le champ magnétique varie, la différence $n - n_0$ varie en dents de scie, avec la période $\Delta B \approx B_0/\nu_0$ et l'amplitude $\rho B \delta k_z$. Par suite $\delta M\ (k_z)$ est aussi une fonction périodique de $1/B$ de période $e\hbar/(m_l^* c\varepsilon(k_z))$ et d'amplitude $e\varepsilon(k_z)\ \delta k_z/(4\pi^2\hbar c)$. L'expression (30.15) peut donc s'écrire

$$\delta M\ (k_z) = -\frac{e\varepsilon\ (k_z)\ \delta k_z}{8\pi^3\hbar c}\ \varphi,$$

où φ varie dans l'intervalle $-\pi < \varphi < \pi$. Par conséquent, l'aimantation $\delta M\ (k_z)$ peut être développée en série de Fourier

$$\delta M\ (k_z) = \sum_{\mu=1}^{\infty} a_\mu \delta k_z \sin\ (\mu\varphi),$$

avec

$$a_\mu = -e\ \varepsilon\ (k_z)/(4\pi^3\hbar c\mu).$$

Pour obtenir l'aimantation totale, il faut tenir compte de toutes les couches :

$$M = -\frac{e}{4\pi^3\hbar c} \sum_{\mu} \frac{1}{\mu} \int \varepsilon\ (k_z) \sin \frac{2\pi m_l^* \mu c \varepsilon\ (k_z)}{e\hbar B}\ dk_z.$$

Si $m_l^* c\varepsilon_F/e\hbar B \gg 1$, l'expression sous le signe d'intégration oscille rapidement. Seules les valeurs voisines de $k_z = 0$ apportent une contribution importante. Si l'on fait cette approximation, on obtient

$$M = \gamma \sqrt{B}, \tag{30.16}$$

où

$$\gamma \equiv -\frac{1}{4}\left(\frac{c}{\pi^2\hbar c}\right)^{3/2} \varepsilon_F \sum_{\mu=1}^{\infty} \mu^{-3/2} \sin\left(\frac{2\pi m_l^* \mu c \varepsilon_F}{e\hbar B} - \frac{\pi}{4}\right). \tag{30.16a}$$

L'expression (30.16) montre que la susceptibilité magnétique

$$\varkappa = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\gamma}{2\sqrt{B}}$$

peut atteindre des valeurs voisines de l'unité et même supérieures pour de faibles valeurs du champ magnétique. Ces valeurs de la susceptibilité peuvent conduire à l'apparition de domaines magnétiques constitués de phases magnétiques d'inductions magnétiques différentes [68, 69].

Lifshitz et Kossévitch [70] ont obtenu une expression théorique de l'aimantation pour des températures différentes de zéro et pour un spectre d'énergie électronique arbitraire. Lorsque la température augmente, l'amplitude des oscillations diminue. Chaque terme de la somme (30.16a) contient en effet le facteur

$$\exp\left(-2\pi^2\Theta cm_i^*\mu/(e\hbar B)\right).$$

La diffusion des électrons sur les impuretés et les autres inhomogénéités du réseau diminue encore l'amplitude des oscillations. Si τ est la durée moyenne séparant deux chocs successifs, on peut introduire dans la somme (30.16a) le facteur exponentiel [71]

$$\exp\left(-2\pi cm_i^*/(e\tau B)\right).$$

D'autres caractéristiques physiques du métal, par exemple la résistance (effet Shubnikov-de Haas (voir § 32)), présentent aussi une variation non monotone (oscillatoire) en fonction du champ magnétique. Cette variation est liée à la quantification de l'énergie électronique.

L'étude de ces effets oscillatoires permet de définir les sections extrêmes de la surface de Fermi par des plans perpendiculaires au champ. Connaissant comment varie la période d'oscillation en fonction de la direction du champ, on peut rétablir la forme de la surface de Fermi des électrons de conduction [72, 73]. C'est ainsi que l'on a trouvé la surface de Fermi de l'aluminium [74], du zinc et du plomb [75] et de toute une série d'autres métaux.

Expérimentalement, pour étudier l'effet de Haas-Van Alphen on est obligé d'utiliser des champs magnétiques pulsés très intenses. A cause de l'effet de peau, le champ magnétique dans le conducteur n'est pas homogène. La quantification de l'énergie dans ces conditions a été étudiée dans [76].

30.1. Rupture magnétique. Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'effet de Haas-Van Alphen pour des orbites électroniques quantifiés situées dans un plan de l'espace **k** perpendiculaire à la direction du champ. Dans l'approximation quasi classique, l'électron ne se déplace pas sur toutes les trajectoires classiques, mais seulement sur celles qui correspondent à une énergie de mouvement transversal égale à $\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_B$.

Dans certains métaux, les trajectoires classiques autorisées en certaines régions de l'espace **k** peuvent être proches l'une de l'autre,

si bien que, pour des champs magnétiques intenses, un électron peut transiter d'une orbite à l'autre. Ce phénomène, d'abord étudié par Cohen et Falicov [77], Blount [78] pour des valeurs limites maximale et minimale du champ magnétique, fut par la suite étudié par Slutski [79] et Reitz [80] pour des valeurs quelconques du champ. Le transfert d'un électron d'une orbite à l'autre est appelé *rupture magnétique*. Cette rupture n'est possible que si $\Delta^2 \ll \varepsilon_F \hbar\omega_B$, où Δ est la distance énergétique entre les deux orbites. Dans les travaux [78] et [80], on montre que la probabilité de transition entre les deux orbites est proportionnelle à $\exp(-\Delta^2/\hbar\omega_B \varepsilon_F)$.

De faibles distances énergétiques entre les orbites classiques doivent leur apparition à la levée de la dégénérescence de spin ou aléatoire par une faible interaction spin-orbite.

Pour illustrer ce phénomène, considérons, comme dans [78], le cas le plus simple d'un électron situé dans un champ périodique unidimensionnel $W_0 \cos(qx)$ faible et soumis à un champ magnétique homogène B parallèle à z. Le potentiel vecteur a la forme $\mathbf{A} = (0, xB, 0)$ et l'hamiltonien est donné par

$$H = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x + \frac{|e|}{c} B\right)^2 + W_0 \cos(qx) + \frac{1}{2m}(\hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2),$$

où $q < k_F$ est le vecteur d'onde correspondant à l'énergie de Fermi. Lorsque le champ magnétique est faible, on peut négliger B en première approximation. Alors, pour W_0 petit et $|k_x|_{\max} < \frac{1}{2} q$, la section de la surface isoénergétique sphérique par le plan $k_z = 0$ est presque circulaire. Pour $|k_x|_{\max} > \frac{1}{2} q$, l'action de W_0 se manifestera avant tout au voisinage des points du plan (k_x, k_y), où $|k_x| = \frac{1}{2} q$ (voir 20.2). En ces points, les deux bandes énergétiques sont séparées par une bande interdite $\sim 2W_0$. De ce fait, dans un champ magnétique faible, la structure des orbites classiques dans l'espace **k** doit avoir la forme indiquée sur la figure 37, *a*. La première bande énergétique correspond aux orbites *1* (une orbite centrale fermée et deux orbites ouvertes). La deuxième bande énergétique correspond aux orbites fermées *2*. Pour un champ magnétique fort, un électron de l'orbite *1* peut passer sur l'orbite *2*. Le mouvement de l'électron s'effectue alors le long des deux trajectoires circulaires représentées en trait plein et en pointillé sur la figure 37, *b*.

Ainsi, lorsque le champ magnétique augmente notablement et que se manifeste une rupture magnétique, les anciennes périodes de l'effet de Haas-Van Alphen font place à de nouvelles périodes d'oscillation. Par exemple, dans le modèle considéré plus haut, dès que se produit la rupture magnétique les périodes correspondant aux orbites *2* disparaissent et les périodes correspondant aux grands cercles font leur apparition. Le diamètre de ces orbites est supérieur

aux dimensions linéaires de la première zone de Brillouin, dans la direction k_x.

La présence d'une rupture magnétique fut observée pour la première fois lors de l'étude de l'effet de Haas-Van Alphen dans un monocristal de manganèse [81]. Lorsque le champ magnétique, appliqué parallèlement à l'axe c du réseau serré hexagonal, devient intense,

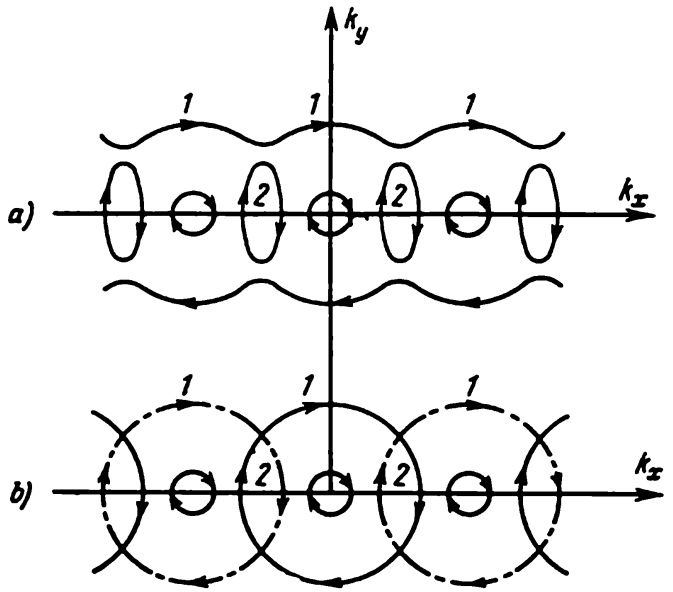


Fig. 37. Mouvement de l'électron dans un champ magnétique faible (*a*) et dans un champ magnétique fort (rupture magnétique) (*b*).

les deuxième et troisième bandes énergétiques sont assez proches pour permettre des transitions. Des orbites fermées se constituent alors en remplacement des orbites ouvertes *1*, et leur surface est supérieure à la section de la première zone de Brillouin.

30.2. Transitions semi-métal — semi-conducteur et semi-conducteur — semi-métal dans un champ magnétique intense. Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié l'action d'un champ magnétique sur les états monoélectroniques d'un électron de conduction dans un métal. Nous avons supposé que la largeur de la fente énergétique (« gap ») ($e_g = E_c^{(0)} - E_t^{(0)} > 0$) entre les bords des bandes de valence et de conduction et l'énergie de Fermi e_F ne variaient pas sous l'action du champ magnétique. Ceci reste valable tant que l'énergie d'interaction du moment magnétique avec le champ magnétique B (de l'ordre de 10^{-8} eV par œrsted) est notablement plus petite que l'énergie de Fermi e_F et l'énergie e_g :

$$\frac{e\hbar B}{2mc} \ll e_g,\ e_F. \tag{30.17}$$

Cette condition pourrait ne pas avoir lieu dans les métaux seulement pour les champs les plus intenses pratiquement inaccessibles (10^8 à

10^9 Oe). Ce n'est pas le cas des semi-métaux. Comme nous l'avons montré au § 22, pour les semi-métaux, même au zéro absolu, la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent un peu ($e_g = E_c^{(0)} - E_t^{(0)} < 0$). Par conséquent, même au zéro absolu, une partie des électrons de la bande de valence passent dans la bande de conduction en libérant des états dans la bande de valence (trous). Ces électrons assurent les propriétés métalliques de ces cristaux.

L'interaction du moment magnétique de l'électron avec le champ conduit à un réarrangement du spectre énergétique des électrons. Pour une certaine valeur du champ magnétique, le recouvrement des bandes de conduction et de valence peut disparaître, et le semi-métal se transforme en un diélectrique. B. Davydov et I. Pomérantchouk [82] ont les premiers envisagé la possibilité d'une transition semi-métal — diélectrique dans un cristal soumis à un champ magnétique très intense.

Etudions cet effet dans un semi-métal dont les lois de dispersion pour les électrons et les trous en l'absence de champ magnétique sont du type quadratique

$$E_e(\mathbf{k}) = E_c^{(0)} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e^*}, \qquad E_t(\mathbf{k}) = E_t^{(0)} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_t^*}, \tag{30.18}$$

où

$$\Delta_g = E_c^{(0)} - E_t^{(0)} < 0, \tag{30.19}$$

m_e^* et m_t^* sont les masses effectives des électrons et des trous qui, dans ce modèle, coïncident avec les masses effectives cyclotron correspondantes.

Chacun des niveaux énergétiques (30.18) est doublement dégénéré par rapport au spin. Dans un champ magnétique dirigé le long de l'axe z, cette dégénérescence est levée, et les lois de dispersion (30.18) prennent la forme (voir § 29)

$$E_e(\mathbf{k}) = E_c^{(0)} + (\nu + {}^1/_2)\frac{e\hbar B}{cm_e^*} \pm \frac{e\hbar B}{2\mu c} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e^*}, \tag{30.20}$$

$$E_t(\mathbf{k}) = E_t^{(0)} - (\nu + {}^1/_2)\frac{e\hbar B}{cm_t^*} \pm \frac{e\hbar B}{2\mu c} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_t^*}, \tag{30.21}$$

où μ est la masse de l'électron libre.

Les expressions (30.20) et (30.21) permettent de trouver les déplacements que subissent les bords de la bande de valence et de la bande de conduction sous l'action d'un champ magnétique appliqué :

$$E_c^{(0)}(B) = E_c^{(0)} + \frac{e\hbar B}{2c}\left[\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{\mu}\right],$$

$$E_t^{(0)}(B) = E_t^{(0)} - \frac{e\hbar B}{2c}\left[\frac{1}{m_t^*} - \frac{1}{\mu}\right].$$

Par conséquent, la largeur de la fente énergétique entre les deux bandes est

$$\Delta_g(B) \equiv E_e^{(0)}(B) - E_t^{(0)}(B) = \varepsilon_g + \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} - \frac{2}{\mu}\right) \qquad (30.22)$$

Sachant que $\varepsilon_g < 0$ en l'absence de champ magnétique dans un semi-métal, on trouve la condition de transition semi-métal — diélectrique

$$|\varepsilon_g| < \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} - \frac{2}{\mu}\right). \qquad (30.23)$$

Cette inégalité est vérifiée lorsque le champ magnétique B est assez élevé, à condition que

$$\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} - \frac{2}{\mu} > 0. \qquad (30.24)$$

Les formules (30.17) à (30.22) obtenues dans ce paragraphe restent valables pour un semi-conducteur, en l'absence de champ magnétique, c'est-à-dire lorsque

$$\varepsilon_g = E_e^{(0)} - E_t^{(0)} > 0$$

Pour que ce semi-conducteur se transforme en métal sous l'action d'un champ magnétique intense, il faut que la condition

$$\Delta_g(B) \equiv \varepsilon_g + \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*} - \frac{2}{\mu}\right) < 0 \qquad (30.25)$$

soit remplie ; ceci n'est possible que si l'intensité du champ magnétique est telle que

$$\varepsilon_g < \frac{e\hbar B}{2c}\left(\frac{2}{\mu} - \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_t^*}\right). \qquad (30.26)$$

Cette transition semi-conducteur — métal a été observée pour des alliages Bi — Sb, dont la concentration en antimoine est comprise entre 8,8 et 15,8 % [83, 84]. A la température de l'hélium liquide, il faut utiliser un champ magnétique intense, dirigé le long de l'axe trigonal. Dans [85] on montre que, à la température de l'hélium liquide, lorsqu'on augmente le champ magnétique, le recouvrement des bandes dans un monocristal d'antimoine diminue. Pour 350 kOe, une bande interdite apparaît, et l'antimoine devient diélectrique. Inversement, pour les monocristaux de bismuth, lorsque le champ magnétique augmente, le recouvrement des bandes augmente quelle que soit la direction du champ. C'est pourquoi la transition vers l'état semi-conducteur est impossible pour le bismuth pur [86].

§ 31. Ondes électromagnétiques de basse fréquence dans les métaux

En 1960, Konstantinov et Pérel [87] montrèrent que des ondes électromagnétiques polarisées circulairement pouvaient se propager dans des métaux alcalins purs placés, à la température de l'hélium liquide, dans un champ magnétique fort, perpendiculaire à la surface du cristal. Ces ondes furent appelées *hélicons*. En 1961 Bowers, Legendy et Rose [88] découvrirent expérimentalement les hélicons dans le sodium.

La propagation des hélicons dans les métaux dépend fortement de la topologie de la surface de Fermi. Pour expliquer les particularités de cette propagation, le plus simple est d'étudier les métaux présentant une surface de Fermi sphérique. C'est le cas des métaux alcalins Na, K, Rb.

En champ magnétique nul, le tenseur de permittivité des métaux alcalins est diagonal

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0, \quad \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}, \tag{31.1}$$

où $\omega_p^2 = 4\pi n_0 e^2/m^*$ est le carré de la fréquence de plasma; n_0, m^* la densité et la masse effective électroniques; τ la durée moyenne séparant deux chocs successifs des électrons avec les phonons, les défauts du réseau, les impuretés ou avec d'autres électrons.

Les ondes longitudinales — *plasmons* sont définies par l'équation

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} = 0.$$

On voit que lorsque $\omega\tau \gg 1$, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, les plasmons ne présentent pas de dispersion: $\omega = \omega_p$.

Par contre les deux ondes transversales vérifient l'équation de dispersion

$$\mathbf{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}\right). \tag{31.2}$$

Il s'ensuit que lorsque $\omega\tau \gg 1$ et $\omega < \omega_p$ le vecteur d'onde des ondes transversales est purement imaginaire, et ce type d'onde est totalement réfléchi par le métal.

Si le métal est placé dans un champ magnétique constant H_0, apparaît une nouvelle caractéristique importante du mouvement des électrons: la *fréquence cyclotron*

$$\omega_c = eH_0/m^*c. \tag{31.3}$$

Lorsque l'inégalité

$$\omega_c\tau \gg 1 \tag{31.4}$$

est vérifiée, entre deux chocs successifs, l'électron effectue un grand nombre de tours de spirale autour de la direction du champ magnétique. Cette rotation régulière modifie la réponse du métal à une perturbation électromagnétique de basse fréquence ($\omega < \omega_c$).

Si l'axe z est dirigé le long du champ magnétique, la composante

$$\varepsilon_{zz}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}$$

de la permittivité diélectrique ne dépend pas du champ magnétique. Par rapport à une onde polarisée circulairement et dont le vecteur d'onde est dirigé parallèlement au champ magnétique dans l'approximation des grandes longueurs d'onde ($\mathbf{k} \approx 0$) la permittivité aux basses fréquences ($\omega \ll \omega_p$) est

$$\varepsilon_{\pm}(\omega) \equiv \varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega \mp \omega_c + i/\tau)}. \qquad (31.5)$$

Lorsque $\omega \ll \omega_c$, cette expression se simplifie

$$\varepsilon_{\pm}(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega(\pm\omega_c - i/\tau)}. \qquad (31.6)$$

Dans ce cas la permittivité $\varepsilon_+(\omega)$ est positive et détermine la propagation dans le cristal d'ondes électromagnétiques. Soit une onde électromagnétique extérieure de fréquence ω, polarisée circulairement, de même direction que le champ magnétique, donc perpendiculaire à la surface du cristal. Conformément aux équations de Maxwell, cette onde donne naissance dans le solide à un champ alternatif

$$E(\omega) = E_x(\omega) + iE_y(\omega) = \int \frac{E_0 \exp[i(kz - \omega t)]\, dk}{k^2 - \omega^2 \varepsilon_+(\omega, k)/c^2}. \qquad (31.7)$$

Le comportement de ce champ dans le cristal est déterminé par les singularités de la permittivité $\varepsilon_+(\omega)$. Pour une fréquence ω réelle fixe, les pôles de l'expression sous le signe d'intégration (31.7) dans le plan k complexe sont les zéros du dénominateur. Ils sont définis par l'équation de dispersion

$$k_l^2 = \omega^2 \varepsilon_+(\omega, k_l)/c^2. \qquad (31.8)$$

Chaque valeur k_l apporte une contribution au champ (31.7) sous la forme d'une onde normale

$$E_l(z, t) = a_l \exp[i(k_l z - \omega t)], \qquad (31.9)$$

où a_l sont les résidus du pôle k_l. Si la partie réelle est nettement plus grande que la partie imaginaire, l'onde $E_l(z, t)$ pénètre dans le cristal à de grandes profondeurs.

D'après (31.6), dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, lorsque $\omega \ll \omega_c$, la permittivité $\varepsilon_+(\omega, k)$ ne dépend pas de k.

L'équation (31.8) définit donc de manière univoque la valeur du vecteur d'onde complexe de l'onde circulaire: l'*hélicon*, créée dans le cristal

$$k_+^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_+(\omega) = \frac{\omega\omega_p^2}{c^2(\omega_c - \omega - i/\tau)}.$$

Par conséquent, pour $\omega_c\tau \gg 1$ et $\omega \ll \omega_c$

$$\operatorname{Re} k_+ \approx \frac{\omega_p}{c}\sqrt{\frac{\omega}{\omega_c}}, \tag{31.10}$$

$$\operatorname{Im} k_+ \approx \frac{\omega_p}{2c\tau\omega_c}\sqrt{\frac{\omega}{\omega_c}} \ll \operatorname{Re} k_+. \tag{31.10a}$$

La vitesse de phase de l'hélicon

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{\operatorname{Re} k_+} = \frac{c}{\omega_p}\sqrt{\omega\omega_c} = \sqrt{\frac{c\omega H_0}{4\pi n_0 e^2}} \tag{31.11}$$

ne dépend pas de la masse effective de l'électron. Pour une fréquence de $\omega = 10^7\ \text{s}^{-1}$ et $\omega_c = 10^{11}\ \text{s}^{-1}$ et la valeur habituelle $\omega_p \approx 10^{16}\ \text{s}^{-1}$, la vitesse de phase de l'hélicon est

$$v_{\text{ph}} = 10^4 \text{ à } 10^5 \text{ cm/s}. \tag{31.12}$$

Cette valeur est comparable à la vitesse du son dans le métal et notablement inférieure à la vitesse des électrons $v_F = 10^8$ cm/s à la surface de Fermi. Comme la vitesse du son est indépendante de H_0, et la vitesse de phase des hélicons proportionnelle à $\sqrt{H_0}$, il existe un certain champ H_0 pour lequel elles coïncident. On doit observer dans ce cas une interaction résonante intense entre les hélicons et les phonons. La théorie de cette interaction a été établie par Skobov et Kaner [89] et par d'autres auteurs.

Le champ des hélicons est avant tout magnétique puisque

$$|H_x/E_y| = c/v_{\text{ph}} \approx 10^7 \gg 1.$$

Les hélicons peuvent se propager dans les métaux et dans les semiconducteurs dopés dans une direction confondue, ou formant un petit angle avec la direction du champ magnétique constant.

La fréquence des hélicons peut se rapprocher de la fréquence cyclotron du côté des basses fréquences. Nous avons étudié plus haut des hélicons de très basse fréquence ($\omega \ll \omega_c$). Lorsque ω s'approche de ω_c, il faut tenir compte de la dépendance en $\mathbf{k}$ de la permittivité. Cette dépendance peut être obtenue simplement par le raisonnement suivant. Supposons que tous les électrons se déplacent dans le métal à la vitesse $\mathbf{v}$. La fréquence effective des ondes interagissant avec les électrons subit un déplacement Doppler égal à $\mathbf{kv}$. La permittivité (31.6) devient alors

$$\varepsilon_+(\omega, \mathbf{k}) = -\frac{\omega_p^2}{\omega[\omega - \omega_c + \mathbf{kv} + i/\tau]}. \tag{31.13}$$

L'expression obtenue doit être moyennée sur les vitesses des électrons. Cependant, pour une discussion qualitative on peut utiliser simplement l'expression (31.13), en prenant, pour les métaux, une vitesse v de l'ordre de la vitesse de Fermi v_F.

Pour $kv_F/\omega_c > 1$, la permittivité (31.13) présente une singularité pour une certaine catégorie d'électrons vérifiant la condition

$$\omega_c - \omega = kv_F \cos \Delta, \tag{31.14}$$

où Δ est l'angle entre le vecteur d'onde et le champ extérieur constant. Lorsque cette condition (31.14) est vérifiée, la partie imaginaire de $\varepsilon_+ (\omega, \mathbf{k})$ devient très grande, si bien que les hélicons sont fortement amortis. Cet amortissement est appelé amortissement cyclotron.

Lorsque la vitesse de l'électron forme un certain angle par rapport au champ magnétique, on voit apparaître un effet qualitativement nouveau : l'*amortissement magnétique de Landau*, dû aux électrons se propageant en phase avec l'onde, c'est-à-dire lorsque $k_z v_z = \omega$. Dans le cas général d'un angle quelconque entre $\mathbf{k}$ et $\mathbf{B}$, l'amortissement des hélicons a été étudié par Kaner et Skobov [90], qui ont obtenu, lorsque $\omega_c \gg \frac{1}{\tau}$, kv_F, le rapport

$$\frac{\operatorname{Im} k}{\operatorname{Re} k} = (2\omega_c \tau \,|\cos \Delta\,|)^{-1} + \frac{3\pi k v_F}{32\omega_c} \sin^2 \Delta.$$

Le deuxième terme de cette formule représente l'amortissement magnétique de Landau.

Si la conduction métallique est assurée par des charges des deux signes : des électrons de masse m_1^*, de concentration n_1 et des trous de masse m_2^* et de concentration n_2, la permittivité est donnée par l'expression

$$\varepsilon_+ (\omega) \approx -\frac{1}{\omega} \left(\frac{\omega_{p1}^2}{\omega - \omega_{c_1} + i/\tau_1} + \frac{\omega_{p_2}^2}{\omega + \omega_{c_2} + i/\tau_2} \right). \tag{31.15}$$

Cette grandeur caractérise la réponse du cristal à une onde polarisée circulairement, se propageant le long du champ magnétique H_0 constant.

Lorsque

$$\omega < \omega_{c_1} \text{ et } \omega_{c_2}, \quad \omega_{c_1} \tau_1 \gg 1 \text{ et } \omega_{c_2} \tau_2 \gg 1, \tag{31.16}$$

l'expression (31.15) se simplifie

$$\varepsilon_+ (\omega) \approx \frac{4\pi e^2 (n_2 - n_1)}{\omega H_0} + \frac{\omega + i/\tau}{\omega} \left(\frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{c_1}^2} + \frac{\omega_{p_2}^2}{\omega_{c_2}^2} \right). \tag{31.17}$$

Dans les métaux qui présentent une concentration identique en électrons et en trous (le tungstène, le bismuth et l'antimoine), les contributions au premier terme de (31.15) se compensent et les hé-

licons ne sont pas excités. Des ondes basse fréquence d'un autre type se propagent alors dans le cristal. Elles sont caractérisées par le vecteur d'onde

$$k^2 = \frac{\omega(\omega + i/\tau)}{c^2}\left(\frac{\omega_{p1}^2}{\omega_{c1}^2} + \frac{\omega_{p2}^2}{\omega_{c2}^2}\right) \approx 4\pi n_0 \omega(\omega + i/\tau)\frac{m_1^* + m_2^*}{H_0}. \quad (31.18)$$

Ces ondes sont appelées *ondes d'Alphen*. Lorsque $\omega\tau \gg 1$, le carré de leur vitesse de phase est donné par

$$\left(\frac{\omega}{k}\right)^2 \approx \frac{H_0^2}{4\pi n_0 (m_1^* + m_2^*)}. \quad (31.19)$$

Les conditions d'obtention des ondes d'Alphen : $\omega\tau \gg 1$ sont beaucoup plus dures que celles qui permettent l'excitation des hélicons : $\omega_c\tau \gg 1$, car $\omega \ll \omega_c$. Les ondes d'Alphen ont été observées par Williams [91] dans des échantillons de bismuth pur.

En 1965, Walsh et Platzman [92] découvrirent dans le potassium un nouveau type d'ondes se propageant transversalement par rapport au champ magnétique constant. Les fréquences de ces ondes sont voisines de la valeur $\omega = n\omega_c$ ($n = 1, 2, \ldots$), c'est pourquoi elles furent appelées *ondes cyclotron* *). Les ondes cyclotron se propagent avec une vitesse très supérieure à la vitesse du son, comparable à la vitesse des particules. C'est pourquoi, contrairement aux hélicons, ces ondes interagissent faiblement avec les phonons.

Dans les métaux du deuxième groupe (cadmium, etc.) possédant un réseau hexagonal et une concentration identique en électrons et en trous, il ne peut y avoir formation d'hélicons. Cependant dans ces cristaux le long des champs magnétiques constants dirigés suivant l'axe hexagonal peuvent se propager des ondes électromagnétiques circulaires de basse fréquence appelées *dopplérons*.

Elles représentent un phénomène de résonance cyclotron résultant du déplacement de fréquence Doppler entre différents groupes d'électrons de vitesses voisines, situés tous à la surface de Fermi. Une telle situation est réalisée dans le cadmium et pour quelques autres métaux présentant une surface de Fermi anisotrope en forme de lentille et des concentrations égales en électrons et en trous.

La loi de dispersion des dopplérons reflète l'égalité entre la fréquence cyclotron et le déplacement de fréquence Doppler de l'onde incidente, dans un système de coordonnées lié au déplacement d'un groupe d'électrons présentant des propriétés caractéristiques. Les dopplérons ne peuvent se propager que dans les métaux, parce que leur excitation nécessite une densité électronique élevée et les conditions de dégénérescence de Fermi. Ils apparaissent seule-

*) Les ondes cyclotron furent prévues par Kaner et Skobov dans leurs travaux théoriques [93].

ment dans un certain domaine de valeurs du champ magnétique constant

$$H_{\min} \leqslant H_0 \leqslant H_{\max}.$$

Dans ce cas, seules les fréquences

$$\omega < \beta H_0^3$$

donnent naissance à des dopplérons. Ici β est un coefficient inversement proportionnel à la densité électronique, pour les électrons de vitesse correspondante. Une étude détaillée des dopplérons dans le cadmium est réalisée par Fisher et coll. [94].

§ 32. Effets galvanomagnétiques dans les cristaux

Soit un électron de conduction placé dans un champ électrique d'intensité **E** et dans un champ magnétique **B** constants. La réponse macroscopique linéaire du cristal aux champs électrique et magnétique appliqués est caractérisée par l'apparition d'un courant dû au déplacement des électrons et des trous. Dans le cas général, la densité de courant **J** est

$$J_i = \sum_{j=1}^{3} \sigma_{ij}(\mathbf{B})\, E_j, \tag{32.1}$$

où σ_{ij} (**B**) est le *tenseur de conductivité* de rang deux, fonction de la grandeur et de la direction du champ magnétique **B**.

Expérimentalement on mesure d'habitude le champ électrique créé par un courant parcourant le cristal dans une direction déterminée. Il est alors plus commode d'écrire (32.1) sous la forme

$$E_i = \sum_{j=1}^{3} \rho_{ij}(\mathbf{B})\, J_j. \tag{32.2}$$

Les propriétés du cristal seront alors caractérisées par le *tenseur de résistivité* ρ_{ij} (**B**).

Le tenseur de résistivité est le tenseur inverse du tenseur de conductivité. Si l'on connaît les composantes du tenseur de conductivité σ_{ij}, les composantes du tenseur de résistivité seront données par les expressions

$$\rho_{11} = \frac{1}{D}[\sigma_{22}\sigma_{33} - \sigma_{23}\sigma_{32}], \quad \rho_{12} = \frac{1}{D}[\sigma_{33}\sigma_{12} - \sigma_{13}\sigma_{32}], \tag{32.3}$$

où

$$D = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \tag{32.4}$$

est le déterminant construit sur les composantes du tenseur de conductivité. Les autres composantes du tenseur de résistivité peuvent être obtenues par permutation circulaire des indices 1; 2; 3 dans (32.3).

La résistance du cristal soumis à un champ magnétique extérieur constant et homogène est appelée *magnétorésistance*. Dans l'étude de la magnétorésistance on distingue deux effets: a) la variation continue de la résistance lorsque le champ magnétique varie; b) la variation oscillatoire de la résistance. Le premier effet peut être interprété sur une base quasi classique par le mouvement en spirale des électrons dans des champs électrique et magnétique croisés. Pour expliquer le deuxième effet, il faut faire appel aux caractéristiques quantiques du mouvement.

En étudiant le premier effet, on a découvert les régularités suivantes:

A) Dans les champs magnétiques faibles ($\tau\omega_B \ll 1$) l'électron, entre deux chocs successifs (temps de relaxation τ), parcourt une faible partie de son orbite fermée. Dans ce cas: a) la résistivité augmente proportionnellement au carré du champ magnétique; b) un champ électrique proportionnel au champ magnétique apparaît: le champ de Hall.

B) Dans les champs magnétiques intenses ($\tau\omega_B \gg 1$), les électrons peuvent effectuer de nombreux tours de spirale entre deux chocs successifs. Dans ce cas, lorsque le champ magnétique augmente, la résistivité croît d'un facteur d'un million au moins, ou bien, amplifiée des centaines de fois, elle atteint une valeur limite. Ces deux possibilités peuvent être observées dans un même monocristal pour des directions différentes.

32.1. Magnétorésistance dans les champs magnétiques faibles et moyens. Le tenseur de conductivité caractérise la réponse linéaire d'un cristal, situé dans un champ magnétique, à un champ électrique extérieur appliqué. La dépendance régulière du tenseur de conductivité en fonction du champ magnétique (qui est une moyenne des oscillations quantiques de faible amplitude) peut être étudiée par une théorie quasi classique.

L'électron du cristal, animé d'une vitesse $\mathbf{v}$, soumis à des champs extérieurs homogènes électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{B}$, subit l'action de la force de Lorentz

$$\mathbf{F} = -e\left\{\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{vB}]\right\}. \qquad (32.5)$$

Les états de spin de l'électron ne modifient en rien le mouvement de l'électron, car l'interaction de son moment magnétique avec le champ magnétique homogène ne donne aucune contribution à (32.5).

Le mouvement résultant de la force de Lorentz est interrompu de temps en temps par les chocs. La durée moyenne τ entre deux

chocs est déterminée par la présence d'inhomogénéités chimiques ou physiques dans le cristal, les interactions (fonctions de la température) avec les phonons et les interactions résiduelles entre quasi-particules — les électrons, qui ne contribuent pas au champ moyen du cristal. Dans les champs magnétiques faibles et moyens, le temps τ entre deux chocs (*temps de relaxation* ou *temps de libre parcours moyen*) est beaucoup plus petit que la période de rotation de l'électron sur son orbite fermée, c'est-à-dire

$$\tau\omega_B < 1,$$

ainsi le rôle des processus de relaxation est extrêmement important. Il convient de décrire le mouvement des électrons et des trous par des méthodes statistiques faisant appel à l'équation de Boltzmann. Cette équation définit la fonction de distribution par unité de volume du cristal des électrons et des trous sur tous les états possibles.

Dans des conditions stationnaires, pour un cristal homogène placé dans des champs électrique et magnétique homogènes et constants, la fonction de distribution $f(\mathbf{k})$ ne dépend que du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de l'électron. Dans l'*approximation du temps de relaxation* (*approximation* τ) l'équation de Boltzmann pour une fonction de distribution $f(\mathbf{k})$ spatialement homogène est

$$\frac{1}{\hbar} F \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} [f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})], \tag{32.6}$$

où $f_0(\mathbf{k})$ est la fonction de distribution à l'état d'équilibre.

Pour les électrons de conduction des métaux, à basse température, cette fonction est représentée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac (25.1)

$$f_0(\mathbf{k}) = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_F}{\Theta}\right) + 1\right]^{-1}, \tag{32.7}$$

où ε_F est l'énergie de Fermi, Θ est la température exprimée en unités énergétiques.

Pour les électrons de conduction et les trous dans un semi-conducteur (§ 25)

$$f_0(\mathbf{k}) = N_e \left(\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\Theta}} \rho(\varepsilon)\, d\varepsilon\right)^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\Theta}\right), \tag{32.8}$$

où N_e est la densité électronique (ou des trous) dans la bande de conduction (ou la bande de valence); $\varepsilon(\mathbf{k})$ l'énergie des électrons (des trous) comptée à partir du bas de la bande de conduction (ou, selon le cas, du haut de la bande de valence).

Si l'on connaît la fonction de distribution $f(\mathbf{k})$, la densité de courant dans le cristal est donnée par l'expression

$$\mathbf{J} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_1(\mathbf{k})\, d^3k, \tag{32.9}$$

où $\mathbf{v}_k$ est la vitesse de l'électron, le facteur 2 tient compte des deux états de spin possibles; $f_1 = f - f_0$. En écrivant (32.9) nous avons tenu compte de l'égalité $\int \mathbf{v}_k f_0(\mathbf{k})\, d^3k = 0$. Sachant que

$$\frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_k f_0 = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\operatorname{grad}_k \varepsilon(\mathbf{k}) = \mathbf{v}_k \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}$$

l'équation (32.6) devient

$$\mathbf{F}\mathbf{v}_k\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\right) = \frac{1}{\tau} f_1 + \frac{1}{\hbar}\mathbf{F}\operatorname{grad}_k f_1. \qquad (32.10)$$

Nous nous intéressons seulement à la réponse linéaire du cristal au champ électrique extérieur faible. Il convient donc, dans l'expression de la force $\mathbf{F}$ du second membre de l'équation (32.10), de ne garder que le terme relatif au champ magnétique. Par ailleurs comme $[\mathbf{v}_k \mathbf{B}]\, \mathbf{v}_k \equiv 0$, nous obtenons l'équation de Boltzmann linéarisée par rapport au champ électrique extérieur

$$(\mathbf{E}\mathbf{v}_k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\right) = \frac{1}{c\hbar}[\mathbf{v}_k \mathbf{B}]\operatorname{grad}_k f_1 - \frac{1}{e\tau_k} f_1. \qquad (32.11)$$

Calculons d'abord le tenseur de conductivité du cristal en l'absence de champ magnétique. Pour $\mathbf{B} = 0$, l'équation (32.11) donne

$$f_1(\mathbf{k}) = -e\tau_k(\mathbf{E}\mathbf{v}_k)\left(-\frac{\partial f_0(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\right). \qquad (32.12)$$

Substituons (32.12) dans (32.9), nous trouvons la densité de courant en l'absence de champ magnétique

$$\mathbf{J} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3}\int \mathbf{v}_k(\mathbf{E}\mathbf{v}_k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\right)\tau_k\, d^3k. \qquad (32.13)$$

Comparant cette expression à la loi d'Ohm

$$J_i = \sum_{j=1}^{3} \sigma_{ij} E_j \quad \text{ou} \quad \mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}, \qquad (32.14)$$

nous obtenons l'expression générale du tenseur de conductivité du cristal sans champ magnétique:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3}\int (\mathbf{v}_k \times \mathbf{v}_k)\tau_k\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}\right) d^3k, \qquad (32.15)$$

où $(\mathbf{v} \times \mathbf{v})$ est un tenseur symétrique constitué par le produit de deux vecteurs (produit dyadique) et ayant donc pour composantes

$$(\mathbf{v} \times \mathbf{v})_{xy} = v_x v_y, \ \ldots$$

Dans les métaux, à basse température $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon(k)}\right) = \delta(\varepsilon(k) - \varepsilon_F)$. Par conséquent, en intégrant (32.15) sur les surfaces iso-

énergétiques et l'énergie, nous obtenons

$$\sigma_{\text{mét}} = \frac{e^2}{4\hbar\pi^3} \oint \frac{(\mathbf{v}_k \times \mathbf{v}_k)}{|\mathbf{v}_k|} \tau_k \, dS. \qquad (32.16)$$

Dans (32.16) l'intégration s'étend à la surface de Fermi. Le tenseur de conductivité du métal dépend donc seulement des propriétés des électrons à la surface de Fermi. La grande conductivité du métal est due à la grande mobilité des électrons. Dans un métal isotrope $\frac{(\mathbf{v}_k \times \mathbf{v}_k)_{xy}}{|\mathbf{v}_k|} = \frac{1}{3} |\mathbf{v}| \delta_{xy}$, et le tenseur (32.16) devient un scalaire

$$\sigma_{\text{mét}} = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \oint |\mathbf{v}_k| \tau_k \, dS. \qquad (32.16a)$$

Dans les semi-conducteurs, la fonction de distribution à l'état d'équilibre est définie par l'expression (32.8). Sachant que $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) = \frac{f_0}{\Theta}$, à l'aide de (32.12) et de (32.9), nous obtenons le tenseur de conductivité d'un semi-conducteur de type n :

$$\sigma_{sc} = \frac{e^2 N_e}{\Theta} \left(\int_0^\infty e^{-\varepsilon/\Theta} \rho(\varepsilon) \, d\varepsilon \right)^{-1} \int e^{-\varepsilon/\Theta} (\mathbf{v} \times \mathbf{v}) \tau(\varepsilon) \rho(\varepsilon) \, d\varepsilon. \qquad (32.17)$$

Exprimons le tenseur de conductivité en fonction du *tenseur de mobilité* u_e des porteurs de charge et de leur densité N_e

$$\sigma_{sc} = eN_e u_e,$$

le *tenseur de mobilité* sera défini alors par la formule

$$u_e = \frac{e}{\Theta} \left\{ \int_0^\infty e^{-\varepsilon/\Theta} \rho(\varepsilon) \, d\varepsilon \right\}^{-1} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/\Theta} (\mathbf{v} \times \mathbf{v}) \tau(\varepsilon) \rho(\varepsilon) \, d\varepsilon. \qquad (32.18)$$

Dans un semi-conducteur isotrope $\varepsilon = \frac{m^* v^2}{2}$ et le tenseur de mobilité devient un scalaire

$$u_e = \frac{2e}{3m^*\Theta} \left\{ \int_0^\infty e^{-\varepsilon/\Theta} \rho(\varepsilon) \, d\varepsilon \right\}^{-1} \int \varepsilon e^{-\varepsilon/\Theta} \tau(\varepsilon) \rho(\varepsilon) \, d\varepsilon. \qquad (32.18a)$$

Dans un cristal isotrope $\rho(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$; si l'on pose $\tau(\varepsilon) = \bar{\tau}$ on peut calculer l'intégrale (32.18a)

$$\sigma_{sc} = \frac{e^2 N_e \bar{\tau}}{m^*}, \quad \rho_{sc} = \frac{m^*}{e^2 N_e \bar{\tau}}. \qquad (32.18b)$$

Dans un champ magnétique **B**, nous chercherons la solution de l'équation (32.11) sous la forme

$$f_1 = -e\tau (\mathbf{v}_k \mathbf{A}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right), \tag{32.19}$$

avec $\mathbf{v}_k = \hbar\mathbf{k}/m^*$. **A** est un vecteur qui sera défini ultérieurement. Sachant que

$$\frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_k f_1 = -\frac{e\tau}{m^*} \mathbf{A} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right), \tag{32.20}$$

de (32.11) on tire l'équation

$$\mathbf{E} = \mathbf{A} - \frac{e\tau}{m^* c} [\mathbf{BA}], \tag{32.21}$$

d'où

$$\mathbf{A} = \gamma \left(\mathbf{E} + \frac{e\tau}{m^* c} [\mathbf{BE}]\right), \tag{32.22}$$

avec

$$\gamma = (1 + \omega_B^2 \tau^2)^{-1}. \tag{32.22a}$$

En comparant (32.19) et (32.12) on voit que, en présence de champ magnétique, la loi d'Ohm devient

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{A}, \tag{32.23}$$

où σ est le tenseur de conductivité en l'absence de champ magnétique (32.15). Le vecteur **A** est défini par l'expression (32.22). Pour trouver le tenseur de conductivité σ (**B**) du cristal placé dans un champ magnétique, il convient d'écrire (32.23) sous la forme

$$\mathbf{J} = \sigma (\mathbf{B})\, \mathbf{E}. \tag{32.24}$$

Inversons l'égalité (32.23)

$$\mathbf{A} = \rho \mathbf{J}.$$

$\rho = 1/\sigma$ est le tenseur de résistivité du cristal en champ magnétique nul. Substituons **A** dans (32.21). Nous obtenons le champ électrique **E** d'un cristal placé dans un champ magnétique

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} - \frac{e\tau}{m^* c} [\mathbf{B}\rho\mathbf{J}]. \tag{32.25}$$

Le deuxième terme de cette expression définit un champ électrique perpendiculaire au courant, appelé *champ de Hall*. Il change de signe lorsque le champ magnétique change de signe. La chaleur dissipée par effet Joule dans le cristal par le passage du courant $Q = \mathbf{JE}$, conformément à (32.25), dépend seulement du tenseur de résistivité en l'absence de champ magnétique. Dans un cristal iso-

trope, la résistivité ρ devient scalaire, et le champ de Hall devient

$$E_{\text{Hall}} = R\,[\mathbf{BJ}], \tag{32.26}$$

où

$$R = -\frac{e\tau\rho}{m^*c} \tag{32.27}$$

représente le *coefficient de Hall*. Remplaçons dans (32.27) la valeur (32.18b) obtenue pour la résistivité d'un semi-conducteur. Nous obtenons le coefficient de Hall d'un semi-conducteur dont la conductivité est assurée par N_e électrons

$$R_{sc}^{(e)} = -\frac{1}{eN_e c}. \tag{32.27a}$$

Lorsque la conductivité est assurée par les trous, le coefficient de Hall devient

$$R_{sc}^{(t)} = \frac{1}{eN_t c}. \tag{32.27b}$$

La mesure du coefficient de Hall permet de déterminer directement le signe et la densité des porteurs de charge.

Pour déterminer le tenseur de conductivité sous champ magnétique, substituons (32.22) dans (32.23):

$$\mathbf{J} = \sigma\gamma\left(E + \frac{e\tau}{m^*c}[\mathbf{BE}]\right). \tag{32.28}$$

En transformant cette expression

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij}(\mathbf{B})\,E_i,$$

nous trouvons le tenseur de conductivité cherché. Dans des cristaux isotropes, le tenseur de conductivité σ du cristal en champ nul est un scalaire. Par conséquent, sous champ magnétique (32.28) donne directement la forme explicite du tenseur de conductivité:

$$\sigma(\mathbf{B}) = \sigma\gamma\begin{pmatrix} 1 & -\frac{e\tau}{m^*c}B_z & \frac{e\tau}{m^*c}B_y \\ \frac{e\tau}{m^*c}B_z & 1 & \frac{e\tau}{m^*c}B_x \\ -\frac{e\tau}{m^*c}B_y & \frac{e\tau}{m^*c}B_x & 1 \end{pmatrix}, \tag{32.29}$$

où $\gamma = (1 + \tau^2\omega_B^2)^{-1}$.

(32.29) et les formules (32.3) permettent d'exprimer le tenseur de résistivité sous champ magnétique dans le cas particulier où le champ magnétique est dirigé le long de l'axe z ($B_x = B_y = 0$):

$$\rho(\mathbf{B}) = \begin{pmatrix} \rho & RB_z & 0 \\ -RB_z & \rho & 0 \\ 0 & 0 & \rho \end{pmatrix}, \tag{32.30}$$

où $\rho = 1/\sigma$ est la résistivité du cristal isotrope en champ magnétique nul, $R = -e\tau\rho/m^*c$ est le *coefficient de Hall.*

32.2. Magnétorésistance dans des champs magnétiques intenses. Si τ est le temps de relaxation, lorsque la condition

$$\tau\omega_B \gg 1 \tag{32.31}$$

est vérifiée, l'électron (ou le trou), dans le cas d'une orbite fermée, effectue de nombreuses révolutions avant d'entrer en collision. On peut donc, à l'approximation zéro, ne pas tenir compte de ces chocs et les faire figurer aux approximations suivantes. Cette méthode est basée sur un développement en fonction des puissances inverses du champ magnétique.

Considérons simplement un cristal cubique, de surface de Fermi sphérique, dont la masse effective cyclotron coïncide avec la masse effective de l'électron m^*.

Supposons que les champs électrique **E** et magnétique **B** soient respectivement dirigés le long des axes x et z. Les équations du mouvement des électrons en l'absence de relaxation sont

$$m^*\ddot{x} = -e\left(E + \frac{1}{c}\dot{y}B\right), \quad m^*\ddot{y} = exB, \quad m^*\ddot{z} = 0.$$

Leurs solutions peuvent être écrites sous la forme

$$\dot{x} = C_1 \cos \omega_B t, \quad \dot{y} = -\frac{E}{B} - C_1 \sin \omega_B t,$$

$$\dot{z} = C_2, \tag{32.32}$$

où $\omega_B = eB/m^*c$ est la fréquence cyclotron ; C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration. D'après (32.32), dans le plan xy l'électron effectue un mouvement circulaire de fréquence ω_B autour d'un point, qui se déplace le long de l'axe y avec une vitesse constante égale à $-E/B$.

Pour calculer la densité du courant apparaissant dans le cristal, nous utiliserons la méthode développée par Pippard [95]. L'action du champ électrique E constant se traduit par une impulsion $-eE\delta t$ dirigée le long de l'axe x. Cette impulsion communique à l'électron à l'instant t une vitesse de dérive égale à $v_x(t) = -eE\delta t/m^*$. Si la densité des porteurs de charge est $-eN_e$, un courant apparaît le long de l'axe x :

$$\delta J_x(t) = A\delta t, \quad A = N_e e^2 E/m^*. \tag{32.33}$$

Les électrons soumis au champ magnétique effectuent un mouvement circulaire de fréquence cyclique ω_B. Par conséquent à l'instant t_0, la densité de courant (32.33) devient

$$\delta J_x(t_0 - t) = A \cos \omega_B (t_0 - t), \quad \delta J_y(t_0 - t) = \mp A \sin \omega_B (t_0 - t),$$

le signe « — » est relatif aux électrons, et le signe « + » aux trous.

Si l'on tient compte des processus de relaxation, ces expressions deviennent

$$\delta J_x(t_0-t)=Ae^{-\frac{t_0-t}{\tau}}\cos\omega_B(t_0-t),\ \delta I_y(t_0-t)=$$
$$=-Ae^{-\frac{t_0-t}{\tau}}\sin\omega_B(t_0-t), \quad (32.34)$$

où τ est le temps de relaxation effectif. Pour obtenir la densité du courant dû aux champs constants **E** et **B**, il faut additionner les contributions (32.34) de tous les instants dans l'intervalle $-\infty < t \leqslant t_0$. Ainsi

$$J_x=A\int_{-\infty}^{t_0}e^{-\frac{t_0-t}{\tau}}\cos\omega_B(t_0-t)\,dt=\sigma\gamma E_x, \quad (32.35)$$

où

$$\gamma\equiv(1+\omega_B^2\tau^2)^{-1}, \quad (32.36)$$
$$\sigma\equiv e^2\tau N_e/m^* \quad (32.37)$$

est la conductivité des électrons en l'absence de champ magnétique. De cette manière nous obtenons

$$J_y=\mp\omega_B\tau\sigma\gamma E_x=\mp\omega_B\tau J_x. \quad (32.38)$$

Introduisons le tenseur de conductivité σ_{ij}

$$J_i=\sum_{j=1}^{3}\sigma_{ij}E_j,$$

pour les électrons, nous obtenons à partir de (32.35) et (32.38)

$$\sigma_{ij}=\sigma\begin{pmatrix}\gamma & \omega_B\tau\gamma & 0\\ -\omega_B\tau\gamma & \gamma & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}. \quad (32.39)$$

En inversant (32.39), nous obtenons le tenseur de conductivité du cristal, coïncidant avec (32.30). Pour les trous, le tenseur de conductivité sera

$$\sigma_{ij}^{(t)}=\sigma_t\begin{pmatrix}\gamma_t & -(\omega_B\tau\gamma)_t & 0\\ (\omega_B\tau\gamma)_t & \gamma_t & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}, \quad (32.39a)$$

où $\sigma_t = e^2N_t\tau_t/m_t^*$ est la conductivité par trous en l'absence de champ magnétique.

Si les deux types de porteurs de charge participent à la conductivité, le tenseur de conductivité sera la somme de (32.29) et (32.29a).

En particulier, lorsque les trous diffèrent des électrons seulement par le nombre de particules ($m^* = m_t^*$) ($\tau = \tau_t$), dans le cas de trajectoires fermées, la valeur asymptotique des composantes du tenseur de conductivité devient

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \gamma(\sigma+\sigma_t) & \gamma\omega_B F & 0 \\ -\gamma\omega_B F & \gamma(\sigma+\sigma_t) & 0 \\ 0 & 0 & (\sigma+\sigma_t) \end{pmatrix}, \qquad (32.40)$$

avec $F = \frac{e^2\tau^2}{m^*}(N_e - N_t)$.

D'après les expressions (32.40) et (32.36) on voit que les éléments diagonaux du tenseur de conductivité, sauf σ_{zz}, tendent vers zéro comme B^{-2} et les éléments non diagonaux le sont comme B^{-1} lorsque $N_e \neq N_t$. En inversant le tenseur (32.40) par les formules (32.3) nous obtenons les composantes non nulles de la magnétorésistance

$$\rho_{11} = \frac{\rho(1+\tau^2\omega_B^2)}{1+\rho^2\omega_B^2F^2}, \quad \rho_{12} = \frac{\rho^2\omega_B F(1+\tau^2\omega_B^2)}{1+\rho^2\omega_B^2F^2}, \qquad (32.41)$$

avec $\rho = (\sigma + \sigma_t)^{-1}$ est la résistivité du cristal sans champ magnétique. Lorsque $\omega_B\tau \gg 1$ les valeurs limites de (32.41) diffèrent notablement selon que F est égal ou différent de zéro. Ces valeurs sont indiquées sur le tableau 10. Lorsque $N_e \neq N_t$ ($F \neq 0$) et que le champ augmente, la composante ρ_{11} augmente jusqu'à saturation. Par contre, si $N_e = N_t$, la résistivité augmente comme le carré du champ.

Habituellement, ce sont les métaux à nombre pair d'électrons dans la maille élémentaire qui présentent des électrons et des trous en nombre égal. La conductivité est alors due au recouvrement des bandes de valence et de conduction. Le nombre d'électrons passés dans la bande de conduction est égal au nombre de trous créés dans la bande de valence. K, Na, Al, In présentent une surface de Fermi fermée avec des nombres d'électrons et de trous inégaux.

La théorie simplifiée présentée plus haut (approximation τ, surface de Fermi sphérique) ne prétend même pas donner la variation qualitative de la résistance en fonction du champ magnétique. Cette dépendance ne peut être déterminée que dans des cas précis, parce qu'elle dépend de la forme de la surface de Fermi et des détails des phénomènes de relaxation des électrons et des trous.

La première théorie de la magnétorésistance des cristaux possédant une masse effective anisotrope fut développée dans [94, 95] sans tenir compte de l'anisotropie du temps de relaxation. Dans [96], cette théorie a été développée pour des cristaux de masse effective et de temps de relaxation anisotropes, soumis à un champ

magnétique faible ou intense. Une théorie générale valable dans un large intervalle de champs magnétiques (théorie de la diffusion anisotrope) fut développée par Samoïlovitch et coll. [96, 97]. Une justification expérimentale de cette théorie est donnée dans les travaux de Baranski et coll. [98 à 100]. Une généralisation de la théorie de la diffusion anisotrope au cas d'un champ magnétique quantifié dans le germanium de type n fut développée dans les travaux de Baranski, Samoïlovitch et autres [101, 102].

Tableau 10

Valeurs limites de la magnétorésistance

	$F = 0$	$F \neq 0$
ρ_{11}	$\rho_0(1+\tau^2\omega_B^2)$	$\tau^2/(\rho F^2)$
ρ_{12}	0	$\tau^2\omega_B/F$

Jusqu'à présent nous n'avons traité que de surfaces de Fermi fermées, mais de nombreux métaux ont une surface de Fermi ouverte. Dans ce cas, pour certaines directions du champ magnétique la trajectoire des porteurs de charge est ouverte (et fermée pour les autres directions). Dans ces métaux (fer, cuivre, étain, or, argent, cadmium, platine, plomb et autres) la magnétorésistance est fortement anisotrope. Si $N_e \neq N_t$, pour les directions du champ magnétique correspondant à des trajectoires fermées, la résistance augmente jusqu'à saturation avec l'augmentation du champ. Pour des directions du champ correspondant à des trajectoires ouvertes, la résistance augmente comme le carré du champ. Une théorie de la magnétorésistance des métaux possédant une surface de Fermi de type « cylindre gaufré » fut développée par Lifchitz et Pestchanski [103].

§ 33. Phénomènes de résonance magnétoacoustique

L'amortissement d'une onde sonore au sein d'un métal est dû essentiellement au transfert de son énergie aux électrons de conduction. Le rôle des mécanismes d'absorption non électroniques, en particulier phononiques, diminue considérablement lorsque la température diminue et lorsque l'amortissement électronique augmente.

En vertu du principe de Pauli, seuls les électrons d'énergies voisines de l'énergie de la surface de Fermi (voir plus bas) entrent en interaction avec les ondes sonores. Cette interaction est déterminée par deux mécanismes. Premièrement l'électron est soumis à la force de Lorentz $-e\left(\mathbf{E}+\frac{1}{c}[\mathbf{vB}]\right)$ due aux champ électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{B}$ liés au déplacement des ions au passage de l'onde sonore. Deuxièmement, il y a une force $-\text{grad}\, U(\mathbf{r}, t)$ correspondant au potentiel de déformation $U(\mathbf{r}, t)$ du cristal soumis à l'onde sonore (voir § 34).

En raison de la conductibilité élevée du métal, la charge électrique moyenne dans un volume supérieur à la maille élémentaire est

nulle. C'est pourquoi le champ électrique créé par le son dans le métal ne peut être que transversal : div $\mathbf{E} = 0$. Seules les ondes sonores transversales peuvent donc agir sur les électrons par l'intermédiaire du champ électrique.

L'opérateur énergie d'interaction de l'électron avec le potentiel de déformation (voir § 34) peut être développé suivant l'amplitude de l'onde sonore. A l'approximation linéaire on peut écrire

$$U(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta}\xi_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \tag{33.1}$$

où $\sigma_{\alpha\beta}$ est le tenseur du potentiel de déformation,

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}\right)$$

est le tenseur symétrique de déformation, $\mathbf{u}$ est le vecteur du déplacement des ions à partir de leur position d'équilibre.

La vitesse des ondes sonores dans le métal ($\sim 10^5$ cm/s) est sensiblement inférieure à la vitesse des électrons ($\sim 10^8$ cm/s) à la surface de Fermi, c'est pourquoi dans (33.1) on peut négliger les interactions liées au mouvement retardé des électrons par rapport aux vibrations de réseau (effet Stewart-Tolman). Lorsque la vitesse du son est petite, l'opérateur (33.1) est quasi stationnaire par rapport aux électrons rapides. L'opérateur (33.1) est exprimé dans un système de coordonnées lié au réseau déformé par les vibrations acoustiques. Dans un tel système de coordonnées, la périodicité du cristal se conserve localement et on peut utiliser la notion de quasi-impulsion.

Etudions d'abord l'amortissement des ondes acoustiques de grande longueur d'onde dans un métal, en l'absence de champ magnétique extérieur. Dans ce cas, pour décrire les états électroniques, on peut utiliser une description quasi classique, dans laquelle les électrons sont décrits par la fonction de distribution

$$f(\mathbf{e}; \mathbf{r}, t) = f_0 + f_1(\mathbf{e}; \mathbf{r}, t), \tag{33.2}$$

où f_0 est la fonction de distribution à l'état d'équilibre, tenant compte de la partie adiabatique de l'interaction électron-phonon. Le deuxième terme f_1 décrit la partie non adiabatique des interactions. C'est ce terme qui est à l'origine de l'amortissement des ondes sonores.

Dans un système de coordonnées lié au réseau déformé et se propageant à la vitesse $\mathbf{v}$ par rapport au système du laboratoire, l'équation cinétique définissant la fonction (33.2) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{df}{dt} + \{f\}_{\text{coll}} = 0, \tag{33.3}$$

où $\frac{d}{dt}$ est la dérivée totale par rapport au temps; $\{f\}_{\text{coll}}$ est un terme incluant les collisions des électrons avec les particules diffu-

santes, il caractérise la déviation par rapport à la distribution d'équilibre f_0; bien entendu $\{f_0\}_{\text{coll}} = 0$. En première approximation la dérivée $\frac{df_1}{dt}$ peut être exprimée en fonction de l'hamiltonien en l'absence d'interaction avec l'onde sonore:

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}}, \tag{33.4}$$

où $\mathbf{v}$ est la vitesse des électrons.

Substituant (33.4) dans (33.3) nous obtenons une équation cinétique linéarisée (en négligeant les faibles variations de potentiel chimique dues à la partie adiabatique des interactions):

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \{f\}_{\text{coll}} = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt}. \tag{33.5}$$

La variation de l'énergie électronique dans l'unité de temps est donc

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -e\mathbf{v}\mathbf{E} + \sum \sigma_{\alpha\beta}\frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial t}. \tag{33.6}$$

Le coefficient d'absorption $\varkappa$ du son peut être défini par l'expression

$$\varkappa = T\left\langle \frac{dS}{dt}\right\rangle (2\langle \varepsilon_s\rangle)^{-1} \tag{33.7}$$

avec

$$2\langle \varepsilon_s\rangle = \rho\left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2\right\rangle_t.$$

Ceci représente la moyenne par rapport au temps du double de la densité d'énergie de l'onde sonore; ρ est la masse spécifique du métal; S l'entropie du système électronique;

$$T\left\langle \frac{dS}{dt}\right\rangle = \left\langle \frac{dQ}{dt}\right\rangle$$

est la moyenne sur une période de l'onde sonore de l'énergie transmise dans l'unité de temps de l'onde sonore au système électronique.

La fonction de dissipation $\left\langle T\frac{dS}{dt}\right\rangle$ s'exprime en fonction de la distribution électronique f par l'intégrale

$$\left\langle T\frac{dS}{dt}\right\rangle = -\frac{T}{4\pi^3}\int d^3k \left\langle \frac{d}{dt}[f\ln f + (1-f)\ln(1-f)]\right\rangle =$$
$$= -\frac{T}{4\pi^3}\int d^3k \left\langle \frac{df}{dt}[\ln f - \ln(1-f)]\right\rangle. \tag{33.8}$$

Compte tenu des égalités

$$\frac{df}{dt} = -\{f_1\}_{\text{coll}}, \quad \langle f_1 \rangle = 0,$$

$$\ln \frac{f}{1-f} = \ln \frac{f_0}{1-f_0} + \frac{f_1}{f_0(1-f_0)},$$

l'expression (33.8) donne

$$\left\langle T \frac{dS}{dt} \right\rangle = \frac{T}{4\pi^3} \int d^3k \, \frac{\langle f_1 \{f_1\}_{\text{coll}} \rangle}{f_0(1-f_0)}. \tag{33.9}$$

Si nous utilisons l'égalité $f_0(1-f_0) = -T\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$, nous obtenons l'expression finale du coefficient d'absorption du son par les électrons du métal

$$\varkappa = \left[4\pi^3 \rho \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 \right\rangle_t\right]^{-1} \int d^3k \, \frac{\langle f_1 \{f_1\}_{\text{coll}} \rangle}{\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)}. \tag{33.10}$$

Habituellement l'influence du champ électrique sur l'amortissement des ondes acoustiques de grande longueur d'onde est moins importante que l'influence du potentiel de déformation. On peut donc se limiter seulement au mécanisme d'absorption électronique du son dû à la déformation du réseau; on posera

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \approx \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial t}. \tag{33.11}$$

Supposons que le champ créé par l'onde sonore $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ soit représenté par une onde plane monochromatique

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{a} \exp[i(\mathbf{qr} - \omega t)], \tag{33.12}$$

$\mathbf{a}$ est l'amplitude de l'onde sonore. Alors

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \omega \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \exp[i(\mathbf{qr} - \omega t)]. \tag{33.13}$$

Si τ représente la durée de vie moyenne entre deux collisions pour les électrons, dans l'approximation $\tau \{f\}_{\text{coll}} = \frac{1}{\tau} f_1$ et l'équation cinétique (33.5), compte tenu de (33.13), devient

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f_1}{\partial r} + \frac{1}{\tau} f_1 = \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \omega \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \exp[i(\mathbf{qr} - \omega t)]. \tag{33.14}$$

Ainsi dans l'approximation τ nous obtenons

$$f_1 = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) A \exp[i(\mathbf{qr} - \omega t)], \tag{33.15}$$

où

$$A = \frac{\tau\omega \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta}{1 - i(\omega - \mathbf{qv})\tau}. \tag{33.16}$$

Substituant (33.15) dans (33.10) et passant à l'intégration dans l'espace **k** sur la surface isoénergétique Σ (dont l'énergie a été définie au § 32), nous obtenons dans la limite des basses températures (c'est-à-dire lorsque $-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$)

$$\varkappa = (4\pi^3 \rho a^2)^{-1} \oint \frac{d\Sigma}{v} \frac{\tau \left(\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \right)^2}{1 + \tau^2 (\omega - \mathbf{qv})^2}. \tag{33.17}$$

L'intégration dans (33.17) s'étend à la surface de Fermi.

Etudions plus en détail la formule (33.17). Dans le domaine des basses fréquences, la longueur d'onde sonore est beaucoup plus grande que le libre parcours moyen $l = v\tau$, c'est-à-dire pour

$$qv\tau \ll 1 \tag{33.18}$$

on a aussi l'inégalité $\omega\tau = sq\tau \ll 1$, c'est-à-dire la vitesse du son s est sensiblement plus petite que la vitesse des électrons v. Dans ce cas on peut négliger, dans la formule (33.17), la dispersion spatiale et temporelle, alors

$$\varkappa = (4\pi^3 \rho a^2)^{-1} \oint \frac{d\Sigma}{v} \tau \Big(\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \Big)^2 \approx \Big(\frac{\sigma}{\varepsilon_F} \Big)^2 \frac{N \varepsilon_F \omega^2 \tau}{\rho s^2}. \tag{33.19}$$

où l'on a posé $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$; s — vitesse du son ; N — concentration spécifique des électrons.

Dans de nombreux métaux $\sigma \approx \varepsilon_F$ et $N\varepsilon_F \sim \rho s^2$. Dans ces conditions, pour les grandes longueurs d'onde, l'absorption du son par les électrons de conduction est proportionnelle à la grandeur $\omega^2\tau$.

Pour des températures très basses, τ peut être suffisamment élevé pour que

$$qv\tau \gg 1. \tag{33.20}$$

Par exemple, pour des températures voisines de la température de l'hélium liquide, dans le gallium pur, le libre parcours moyen $v\tau$ atteint quelques centimètres. L'inégalité (33.20) est vérifiée pour des fréquences de l'onde sonore supérieures à 100 kHz. On peut alors avoir aussi

$$\omega\tau = sq\tau \ll 1 \quad (\text{comme } s \ll v). \tag{33.21}$$

Lorsque ces conditions sont réalisées, dans le dénominateur de l'expression sous le signe d'intégration (33.17), nous pouvons négliger ω.

Alors sachant que $\delta(x) = \lim\limits_{\tau \to \infty} \frac{\tau}{1 + x^2\tau^2}$ nous trouvons

$$\varkappa = \frac{1}{4\pi^3 \rho a^2} \oint \frac{d\Sigma}{v} \Big(\sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} q_\alpha a_\beta \Big)^2 \delta(\mathbf{qv}) \approx \frac{q\sigma^2 k_F^2}{2\pi\rho v_F^3} \approx \frac{\omega s}{v_F}. \quad (33.22)$$

Donc, lorsque les inégalités (33.20) et (33.21) sont vérifiées, le coefficient d'absorption n'a pas un caractère collisionnel, puisqu'il ne dépend pas du temps de relaxation τ. Par conséquent il est indépendant de la température.

Ces conditions peuvent être réalisées pour des températures plus élevées, lorsque $\omega\tau \gg 1$, à condition que les électrons de la surface de Fermi vérifient l'égalité

$$\mathbf{qv} = \omega. \quad (33.23)$$

Sachant que pour l'onde sonore $\omega = qs$, où s est la vitesse du son, l'égalité (33.23) devient

$$s = v \cos \vartheta, \quad (33.23a)$$

où ϑ est l'angle entre la direction de propagation du son et la vitesse de l'électron. Seuls les électrons de la surface de Fermi, se propageant en phase avec l'onde sonore, peuvent absorber le son (mécanisme d'amortissement de Landau). Comme $s \ll v$, cette égalité (33.23a) ne peut être satisfaite que pour $\vartheta \approx \pi/2$. La condition d'absorption d'un phonon (33.23) peut donc être écrite sous la forme d'une égalité approchée

$$\mathbf{qv} \approx 0. \quad (33.24)$$

La vitesse des électrons de la surface de Fermi est, dans l'espace $\mathbf{k}$, perpendiculaire à cette surface. Les ondes sonores les plus fortement absorbées se propagent donc perpendiculairement aux sections extrémales de la surface de Fermi. En étudiant l'absorption du son dans des directions différentes on peut donc définir les orientations des sections extrémales de la surface de Fermi. On peut obtenir des informations beaucoup plus précises sur la forme et les dimensions de la surface de Fermi en étudiant l'absorption du son pour des métaux placés dans un champ magnétique. La théorie de ce phénomène sera étudiée dans les sections suivantes.

33.1. Absorption du son dans un métal placé dans un champ magnétique. Supposons que le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ de l'onde acoustique monochromatique de fréquence ω soit perpendiculaire au champ magnétique extérieur $\mathbf{B}$. Soient l'axe x dirigé le long de $\mathbf{q}$ et l'axe z dirigé le long du champ magnétique. Pour simplifier, nous poserons $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}$. Ceci simplifie considérablement le calcul. La généralisation ne demande pas cependant de travail excessif.

L'équation cinétique (33.5) devient maintenant

$$\frac{\partial f_1}{\partial t}+\mathbf{v}\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}}+\Omega_B\frac{\partial f_1}{\partial \varphi}=-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\left[\sigma\frac{\partial u}{\partial t}-e\mathbf{v}\mathbf{E}^*\right], \qquad (33.25)$$

où $\Omega_B = eB/mc$ est la fréquence cyclotron,

$$E^* \equiv E+\frac{1}{c}\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}\mathbf{B}\right], \qquad (33.26)$$

ici

$$\frac{1}{c}\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}\mathbf{B}\right] \qquad (33.26a)$$

appelé champ d'induction est dû au passage du système de coordonnées du laboratoire dans un système en mouvement avec l'onde sonore.

Les phénomènes magnétoacoustiques les plus intéressants se produisent dans des champ magnétiques assez intenses, lorsque les inégalités

$$1/\tau \ll \Omega_B, \qquad (33.27a)$$

$$\omega \ll \Omega_B, \qquad (33.27b)$$

$$\Omega_B \ll qv \qquad (33.27c)$$

sont satisfaites. L'inégalité (33.27a) traduit le fait que l'électron effectue de nombreuses rotations autour de la ligne de force du champ magnétique entre deux collisions successives. L'inégalité (33.27b) permet de considérer le champ de l'onde sur la trajectoire de l'électron comme stationnaire, puisque la fréquence de rotation cyclotron est très supérieure à la fréquence du son. L'inégalité (33.27c) montre la grande inhomogénéité du champ de l'onde sonore par rapport au rayon caractéristique de l'orbite électronique $R \approx v/\Omega_B$.

Dans l'intervalle de champs magnétiques considéré l'énergie des interactions électriques inductives, correspondant au champ d'induction (33.26a) est bien inférieure aux interactions correspondant au potentiel de déformation. En effet, si $\sigma \approx c_F$ (voir § 34), on a

$$\left|\frac{e}{c}\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}\mathbf{B}\right]\frac{v}{\lambda \operatorname{div} u}\right| \approx \frac{e\omega u B v}{\lambda c q} \approx \frac{\Omega_B}{qv} \ll 1. \qquad (33.28)$$

On peut donc se limiter aux interactions avec le potentiel de déformation. Dans ce cas, dans l'approximation τ des ondes sonores (33.12), l'équation (33.25) devient

$$\left[\frac{1}{\tau}-i\omega-iqv_x\right]f_1+\Omega_B\frac{\partial f_1}{\partial \varphi}=-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\omega\sigma q a \exp\left[i\left(qx-\omega t\right)\right], \qquad (33.29)$$

avec

$$v_x = v_\perp \cos\varphi.$$

Pour écrire l'équation (33.29) nous avons posé

$$f_1 = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} A(\varphi) \exp[i(qx - \omega t)]. \qquad (33.29a)$$

Substituant (33.29a) dans (33.29) nous obtenons

$$A(\varphi) = \frac{\omega \sigma q a}{\Omega_B [1 - \exp(2\pi\gamma)]} \times$$

$$\times \int_{\varphi - 2\pi}^{\varphi} d\varphi_1 \exp\left[\gamma(\varphi_1 - \varphi) + \frac{iqv_\perp}{\Omega_B}(\sin\varphi_1 - \sin\varphi)\right], \qquad (33.30)$$

où

$$\gamma \equiv \left(\frac{1}{\tau} - i\omega\right)\Big/\Omega_B. \qquad (33.31)$$

Compte tenu des (33.27), on peut écrire $|\gamma| \ll 1$. L'expression (33.30) peut donc être développée suivant les puissances de γ. En ne conservant que le premier terme, nous obtenons

$$A(\varphi) = \frac{\omega \sigma q a}{\frac{1}{\tau} - i\omega} J_0(\xi) \exp(-i\xi \sin\varphi), \qquad (33.32)$$

où $\xi \equiv qv_\perp/\Omega_B$, $J_0(\xi)$ est la fonction de Bessel.

Substituons (33.29a) avec la valeur (33.32) dans la formule (33.10) définissant le coefficient d'absorption du son; nous obtenons

$$\varkappa = \frac{\tau \sigma^2 q^2}{4\pi^2 \rho (1 + \omega^2 \tau^2)} \oint \frac{d\Sigma}{v} J_0^2(\xi).$$

Sachant que l'inéquation (33.27c) est vérifiée, nous pouvons utiliser la forme asymptotique de la fonction de Bessel pour de grandes valeurs de l'argument

$$J_0^2(\xi) \approx \frac{1}{\pi x}(1 + \sin 2\xi), \quad \xi > 1.$$

Alors

$$\varkappa = \frac{\varkappa_0 \tau \Omega_B}{\pi(1 + \omega^2\tau^2)}\left[1 + \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} d\theta \sin\left(\frac{2qv_\perp}{\Omega_B}\sin\theta\right)\right], \qquad (33.33)$$

où $\varkappa_0$ est l'absorption (33.22) sans champ magnétique; θ est l'angle entre le vecteur vitesse de l'électron et la direction du champ magnétique.

Dans l'intégrale de la formule (33.33), valable pour les grandes valeurs de $qv_\perp/\Omega_B$, la contribution la plus importante est due aux valeurs de l'angle θ voisines de $\pi/2$. Au voisinage de cet angle, on peut développer sin θ, en se limitant aux termes du deuxième ordre, puis intégrer jusqu'à l'infini. Nous obtenons alors l'expression

finale

$$\varkappa = \frac{\varkappa_0 \tau \Omega_B}{\pi (1+\omega^2\tau^2)} \left[1 + \sqrt{\frac{2}{\pi q D_0}} \sin\left(qD_0 - \frac{\pi}{4}\right)\right], \quad (33.34)$$

où

$$D_0 \equiv 2v_{\perp,\,\max}/\Omega_B.$$

Cette formule (33.34) montre que lorsque le champ magnétique augmente, à une absorption croissant de manière monotone vient se superposer une composante oscillatoire.

Bommel, sur un cristal d'étain, observa d'abord une dépendance non monotone du coefficient d'absorption du son lorsque le champ

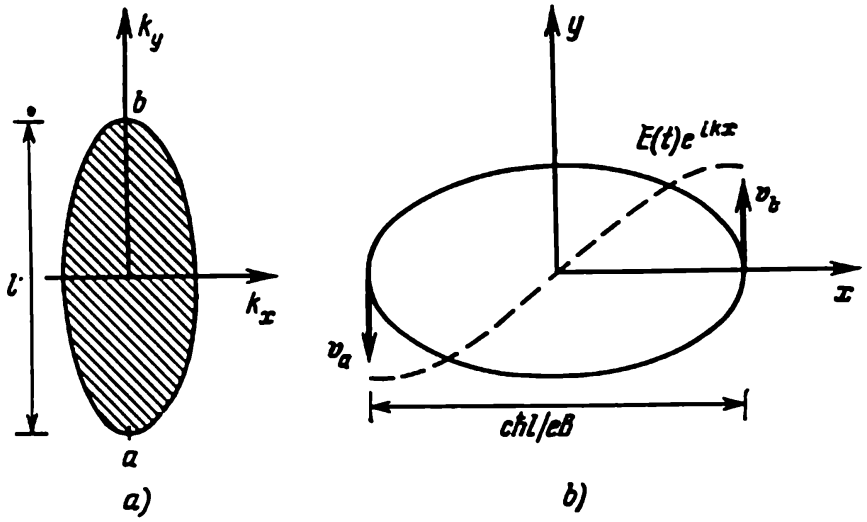


Fig. 38. Trajectoire des électrons dans l'espace **k** (*a*) et dans l'espace direct (*b*).
Le champ magnétique **B** est perpendiculaire au plan de la feuille.

magnétique (perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde sonore) augmentait [104]. Puis Morse et coll. [105] découvrirent ce phénomène dans le cuivre. Pippard [106] donna une interprétation physique correcte et une théorie qualitative de cet effet. La dépendance oscillatoire du coefficient d'absorption du son en fonction du champ magnétique est appelée *résonance géométrique* ou *résonance de Pippard.* Une théorie de ce phénomène fut aussi développée par Gourévitch [107] et d'autres chercheurs.

Les considérations suivantes permettent de comprendre la nature qualitative du phénomène de résonance géométrique. Soit pour simplifier une surface de Fermi en forme d'ellipsoïde dont les axes principaux coïncident avec le système de coordonnées x, y, z. La trajectoire de l'électron dans l'espace **k** est représentée pour $k_z = 0$ sur la figure 38, *a*. La dimension et la forme de cette trajectoire ne dépendent pas du champ magnétique. Sur la figure 38, *b* on a représenté la trajectoire de l'électron dans le plan xy de l'espace direct.

Par rapport à la trajectoire dans l'espace **k**, elle subit une rotation de $\pi/2$, et ses dimensions linéaires sont multipliées par $c\hbar/eB$. Par conséquent, lorsque l'intensité du champ magnétique augmente, la trajectoire dans l'espace direct est rétrécie.

Puisque le long de la trajectoire de l'électron on peut disposer un grand nombre de longueurs d'onde du son ($qD_0 \gg 1$), les électrons n'interagissent efficacement avec l'onde sonore que durant une faible fraction d'une période ; cette interaction a lieu lorsque la vitesse de l'électron est perpendiculaire au vecteur d'onde **q** du son et que les axes k_x se propagent le long du front d'onde. Dans le plan k_xk_y représenté sur la figure 38, les intéractions ont lieu aux points a et b. Si la distance entre ces deux points est $l = (k_y)_{max} - (k_y)_{min}$, dans le plan xy de l'espace direct, cette distance devient $L = c\hbar l/eB$.

Supposons que le champ magnétique B ait une valeur telle que la distance entre les points a et b du plan xy corresponde à un nombre impair de demi-ondes du champ effectif d'interaction. En ces points, les vitesses des électrons v_a et v_b seront parallèles à ce champ et l'absorption du son sera maximale. Au contraire, si la valeur du champ magnétique est telle que la distance l contient un nombre pair de demi-ondes, l'absorption du son sera minimale. On comprend ainsi que lorsque le champ magnétique augmente de manière monotone, le coefficient d'absorption du son puisse osciller. Les valeurs maximales seront obtenues lorsque

$$\frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{c\hbar lq}\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, \ldots \tag{33.35}$$

Dans le cas d'une onde acoustique longitudinale, le coefficient d'absorption du son sera maximal lorsque **B** vérifiera l'égalité

$$\frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{c\hbar lq} n, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{33.35a}$$

Ainsi, pour des trajectoires électroniques fermées, le coefficient d'absorption du son est une fonction harmonique oscillatoire de $1/B$, avec une période égale à $2\pi e/c\hbar lq$, où l est la distance entre les points de la trajectoire dans l'espace **k** où la vitesse des électrons est perpendiculaire au vecteur d'onde de l'onde sonore.

Comme la valeur de l dépend de k_z (les électrons de différentes orbites présentent des l différents), les oscillations du coefficient d'absorption se produiront avec plusieurs périodes (ceci est reflété par l'intégration sur θ dans (33.33)). Lorsque l'on tient compte des contributions de toutes les trajectoires, l'absorption maximale sera obtenue pour des valeurs de l telles que la densité d'états soit maximale. C'est le cas des trajectoires correspondant aux valeurs extrémales de l.

La position des maxima et des minima d'absorption dépend donc de la nature de l'extrémum de l. Un maximum de résonance a

lieu pour

$$\frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{c\hbar q l_{\text{ext}}} \left(n + \frac{1}{4} \pm \frac{1}{2}\right), \tag{33.36}$$

dans lequel le signe « + » correspond à $l_{\max}$ et le signe « — » à $l_{\min}$. Pour un minimum d'absorption, il faut remplacer dans (33.36) le signe précédant 1/4.

De cette manière, par l'étude de la résonance géométrique de l'absorption du son, on peut expérimentalement définir les diamètres extrêmes de la surface de Fermi dans la direction [**qB**] de l'espace **k**. En étudiant l'anisotropie de ces diamètres pour une direction donnée du vecteur d'onde **q** du son, en faisant tourner ($\mathbf{B} \perp \mathbf{q}$) le champ magnétique **B** par rapport aux axes du cristal on peut définir l'« ombre » de la surface de Fermi pour chaque direction du vecteur **q**. Connaissant ces projections pour différentes directions de **q** on peut en principe restituer la forme de la surface de Fermi. En particulier, dans le cas simple d'une surface fermée convexe présentant un centre de symétrie, l'observation des oscillations du coefficient d'absorption pour une seule direction du champ magnétique suffit pour restituer complètement la forme et les dimensions de la surface de Fermi.

Lorsque la fréquence des vibrations acoustiques ω est assez élevée, de telle sorte que $\omega > \Omega_B$, la distribution spatiale du champ sonore dans le métal ne peut plus être considérée comme stationnaire. La phase de l'onde varie notablement au cours d'une rotation de l'électron sur son orbite. Ceci conduit à des oscillations de la résonance cyclotron acoustique. Ses maxima seront observés pour les fréquences

$$\omega = n\Omega_B, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{33.37}$$

si les fréquences sonores, en présence d'un champ magnétique, sont telles que

$$1/\tau \ll \Omega_B \ll \omega \ll qv. \tag{33.38}$$

Comme la vitesse du son et la vitesse des électrons sont très différentes, entre les maxima de résonance cyclotron acoustique on observera un grand nombre d'oscillations de résonance géométrique. La résonance cyclotron acoustique doit donc apparaître comme une modulation des courbes de résonance géométrique. La théorie de la résonance cyclotron acoustique fut obtenue dans [108]. Une description expérimentale des premières observations de cette résonance dans le gallium peut être trouvée dans [109].

On peut observer aussi une résonance géométrique pour des surfaces de Fermi ouvertes. Cette résonance présente cependant un certain nombre de singularités que l'on peut facilement comprendre sur un modèle simple. Supposons que la surface de Fermi soit ouverte dans la direction k_x (fig. 39, *a*) dans l'espace **k**, et le champ magnétique dirigé le long de k_z. Les vitesses des électrons, dues au champ

magnétique, sont perpendiculaires à la surface de Fermi dans l'espace **k**. Si le vecteur d'onde de l'onde sonore est dirigé le long de k_x (c'est-à-dire dans la direction d'ouverture de la surface de Fermi), seuls

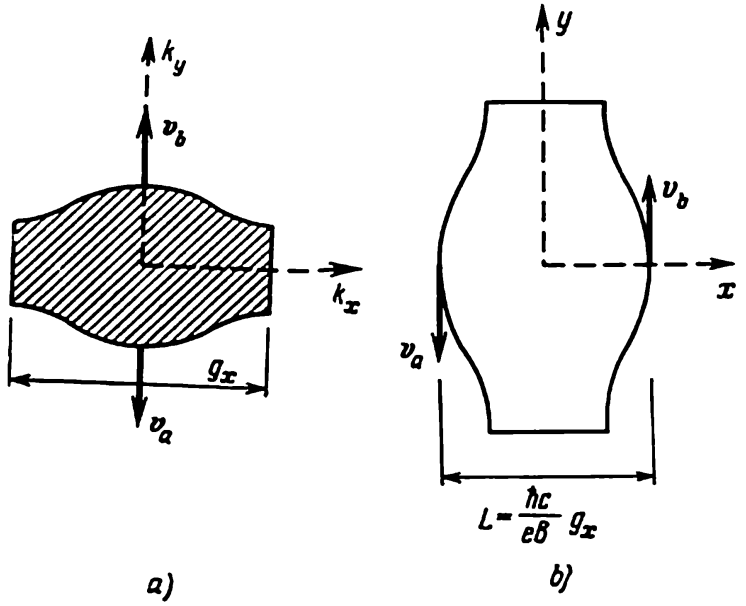


Fig. 39. Mouvement de l'électron dans l'espace **k** (*a*) et dans l'espace direct (*b*).
Le champ magnétique **B** est perpendiculaire au plan de la feuille.

les électrons des points *a* et *b* de l'orbite, dont les vitesses sont presque perpendiculaires à k_x, interagiront efficacement avec l'onde sonore.

Dans ce cas les oscillations de résonance géométrique seront décrites par la formule

$$\varkappa = \varkappa_0 \Omega_B \tau \,(1 + \sin qD), \tag{33.39}$$

où $\varkappa_0$ représente l'absorption en l'absence de champ magnétique,

$$D \equiv \frac{\hbar c l}{eB}, \quad l \equiv (k_y)_{\max} - (k_y)_{\min}.$$

Par conséquent, les maxima d'absorption seront obtenus pour

$$\hbar c l/eB = (n + 1/4)2\pi/q, \tag{33.40}$$

où **q** est le vecteur d'onde du son.

Comme l ne dépend pas de k_z, l'égalité (33.40) est vérifiée pour toutes les sections de la surface de Fermi perpendiculaires au champ magnétique, et pas seulement pour les sections extrêmes comme dans le cas d'une surface de Fermi fermée dans l'espace **k**. Dans (33.39), devant le terme oscillant, il n'y a pas de petit facteur $\sqrt{2/\pi qD}$ comme dans (33.34). Les oscillations de l'absorption du son, pour des directions du vecteur d'onde parallèles à l'axe d'ouverture de la surface de Fermi, sont notablement amplifiées, et on les appelle souvent *résonance géométrique géante*.

33.2. Résonance magnétoacoustique. La résonance géométrique décrite dans la section précédente doit être observée lorsque la propagation des ondes sonores est perpendiculaire au champ magnétique. Il n'y a donc pas dans ce cas de dérive de l'électron dans la direction de propagation de l'onde. Si le vecteur d'onde du son n'est pas perpendiculaire au champ magnétique, dans l'absorption du son apparaît un phénomène nouveau appelé *résonance magnétoacoustique.* Pour expliquer qualitativement le phénomène, nous prendrons d'abord une trajectoire électronique fermée. Supposons que le vecteur d'onde de l'électron forme avec le champ magnétique **B** un angle θ (le champ magnétique est dirigé suivant l'axe z).

Dans l'espace direct, l'électron accomplit un mouvement spiralé autour des lignes de force du champ magnétique. Nous avons vu (33.24) que seuls les électrons dont la vitesse **v** est presque perpendiculaire au vecteur d'onde **q** du son l'absorbent de façon efficace. Supposons qu'il existe un point quelconque de la trajectoire où cette condition soit réalisée ($\mathbf{v} \perp \mathbf{q}$). Cette situation va se répéter périodiquement à chaque période de rotation $2\pi/\Omega_B$ de l'électron autour du champ. Or pour une période, la dérive de l'électron est égale à $\frac{2\pi}{\Omega_B} v_z \cos\theta$. Il y aura résonance avec absorption de l'onde sonore. Chaque fois que cette distance sera égale à un nombre entier de longueurs d'onde des vibrations acoustiques $2\pi/q$, c'est-à-dire si

$$\frac{v_z \cos\theta}{\Omega_B} = \frac{n}{q}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{33.41}$$

il y a résonance dans l'absorption du son.

Cette résonance magnétoacoustique présente beaucoup d'analogies avec le phénomène de résonance cyclotron dans les métaux, mais au lieu de faire intervenir la périodicité temporelle de l'onde, c'est sa périodicité spatiale qui est en jeu. On peut dire que la résonance (33.41) représente la résonance cyclotron sur une fréquence déplacée par effet Doppler. En effet, la résonance (33.41) peut être traduite par la formule

$$\mathbf{q} \langle \mathbf{v} \rangle = n\Omega_B, \tag{33.41a}$$

où $\langle \mathbf{v} \rangle$ est la vitesse moyenne de l'électron. Comme $\langle \mathbf{v} \rangle$ est dirigé le long du champ magnétique (axe z), (33.41a) coïncide avec (33.41).

La résonance magnétoacoustique est possible lorsque la projection de la vitesse de l'électron $\langle \mathbf{v} \rangle$, moyennée sur une période $2\pi/\Omega_B$, sur le vecteur d'onde **q** est différente de zéro et lorsque le libre parcours moyen de l'électron est nettement supérieur à son déplacement moyen $2\pi \langle v_z \rangle / \Omega_B$.

Pour des orbites électroniques fermées, dans l'espace **k**, la valeur **vq** diffère de zéro seulement dans le cas où le vecteur d'onde du

son n'est pas perpendiculaire à **B**. Pour des orbites électroniques ouvertes, on peut observer la résonance même lorsque **q** est perpendiculaire à **B**, pourvu que **q** soit perpendiculaire à l'axe de l'orbite ouverte dans l'espace **k** (dans notre cas l'axe k_x). Dans ce cas, le mouvement de l'électron le long de l'axe y est infini dans l'espace direct, puisque $\langle v_y \rangle \neq 0$. Le rôle de la période cyclotron (de Larmor) est joué par le temps T mis par l'électron pour traverser une période g_x de la zone de Brillouin dans la direction d'« ouverture », c'est-à-dire

$$g_x = \left| \int_0^T \frac{dk_x}{dt}\, dt \right|. \tag{33.42}$$

Intégrons l'équation du mouvement de l'électron dans le champ magnétique

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -\frac{e}{c} v_y B$$

entre 0 et T ; compte tenu de (33.42) nous obtenons

$$\hbar g_x = \frac{eB}{c} \int_0^T v_y dt = \frac{1}{c} eB \langle v_y \rangle T. \tag{33.43}$$

Dans le cas d'une orbite ouverte, la résonance magnétoacoustique a lieu lorsque la distance

$$\langle v_y \rangle T = \hbar c g_x / eB$$

contient un nombre entier de longuers d'onde:

$$\hbar c g_x / eB = n\, 2\pi/q, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{33.44}$$

Il est remarquable que, dans la résonance magnétoacoustique sur des orbites ouvertes, cette condition soit satisfaite simultanément pour toutes les orbites ouvertes. En effet la valeur moyenne sur une période T du déplacement électronique dans la direction y est définie seulement par une période du réseau réciproque. Par conséquent la moyenne prise sur l'ensemble de toutes les orbites ouvertes n'amortit pas la résonance. Dans les conditions de résonance (33.44) les ondes sonores perpendiculaires au champ magnétique et à l'axe d'ouverture de la surface de Fermi sont intensément amorties.

Les premières résonances magnétoacoustiques sur des orbites ouvertes furent découvertes expérimentalement sur l'étain et théoriquement expliquées dans [111]. Une théorie quantitative fut développée par Kaner et coll. [110]. Selon cette théorie, le coefficient d'absorption du son est décrit par une formule du type

$$\varkappa = \varkappa_0 \gamma \left[1 + \frac{\beta}{1 + \gamma^2 \sin^2 (qc\hbar g_x / 2eB)} \right], \tag{33.45}$$

dans laquelle $\gamma = \frac{\tau}{2T} \gg 1$ et β est un paramètre numérique sans dimension proportionnel aux contributions relatives des orbites ouvertes par rapport aux orbites fermées (la contribution des orbites fermées est donnée par le premier terme de l'expression).

Contrairement à la résonance géométrique sur des orbites fermées décrite au paragraphe précédent, la résonance sur des orbites ouvertes est caractérisée par des raies étroites dont la largeur relative par rapport au champ magnétique est égale à

$$\frac{\Delta B}{B} \approx \frac{1}{q \langle v_y \rangle \tau}.$$

Entre les pics d'absorption sont situées des régions de faible affaiblissement. En outre, contrairement aux oscillations de Pippard (voir (33.36)), la « phase » initiale des maxima de résonance est nulle (33.44). Lorsque le libre parcours moyen des électrons augmente, l'intensité des raies augmente dans les maxima et leur largeur diminue.

Dans les premières expériences [111] sur l'étain, à la température de 4,2 K dans des champs magnétiques atteignant 4 kOe, on observa des dizaines de pics d'absorption étroits. La fréquence de l'onde sonore, se propageant le long de l'axe du cristal [101], était 220 MHz. Les maxima d'absorption étaient beaucoup plus étroits que les minima étalés et présentaient une répartition périodique en fonction de l'inverse du champ magnétique. Conformément à la relation (33.44) la « phase » de ces oscillations est nulle, et l'amplitude croît proportionnellement au champ magnétique. Les périodes d'oscillations sont mesurées pour plusieurs orientations du vecteur $\mathbf{q}$ par rapport aux axes de la surface de Fermi ouverte de l'étain. Ces mesures ont permis de trouver la direction d'« ouverture » de la surface de Fermi ainsi que la valeur de la période du réseau réciproque. Cette période, égale à $g_x = 15{,}0 \times 10^{-20}$ g·cm/s, était en accord avec la dimension de la zone de Brillouin obtenue par d'autres méthodes.

La résonance magnétoacoustique fut découverte aussi sur des orbites ouvertes dans beaucoup d'autres métaux (cadmium, zinc, cuivre, argent, plomb, thallium, magnésium, rhénium). Cette méthode est actuellement largement utilisée pour déterminer directement les surfaces de Fermi ouvertes, la vitesse des électrons, leur masse effective et leur libre parcours.

Dans le domaine des hautes fréquences ($\omega\tau \gg 1$) chaque maximum de résonance se dédouble. La distance entre les composantes du doublet (pour $\omega T \ll 1$) est donnée par la condition

$$q\hbar c g_x / eB = 2\pi n \pm \omega T. \qquad (33.46)$$

La grandeur de la séparation permet de calculer directement la période du mouvement de l'électron sur l'orbite ouverte dans l'espace $\mathbf{k}$.

L'amplitude de résonance magnétoacoustique est très anisotrope. Elle varie considérablement dès que le vecteur $\mathbf{q}$ s'écarte du plan perpendiculaire à $\mathbf{B}$. Dans les métaux à surface de Fermi fermée la résonance magnétoacoustique n'a pas lieu lorsque le vecteur $\mathbf{q}$ est orthogonal au champ magnétique ($\mathbf{q} \langle \mathbf{v} \rangle = 0$). Lorsque $\mathbf{q} \perp \mathbf{B}$ la contribution des orbites ouvertes à l'absorption diminue brutalement à mesure que le champ $\mathbf{B}$ s'écarte de la direction normale à la direction d'« ouverture ». Si l'angle d'inclinaison $\theta \gg (kv\tau)^{-1}$, la partie oscillatoire de l'absorption est $(kv\tau\theta)^{-2}$ fois plus faible que pour $\theta = 0$. Les oscillations résonantes cessent lorsque θ est tel que la ligne $\mathbf{qv} = 0$ est située sur une orbite fermée de l'espace $\mathbf{k}$.

Dans le cas des trajectoires fermées, la période des oscillations de résonance dépend de k_z. La moyenne prise sur toutes les valeurs de k_z diminue la hauteur et élargit les courbes de résonance. C'est pourquoi on peut observer des raies d'absorption fines et une dépendance angulaire notable de la résonance magnétoacoustique seulement pour des métaux comportant une surface de Fermi ouverte.

33.3. Oscillations géantes du coefficient d'absorption du son dans les champs magnétiques intenses. Dans les champs magnétiques intenses, l'énergie de l'électron de conduction du métal est quantifiée (voir (29.11))

$$\varepsilon_a = \hbar\Omega_B (\nu + 1/2) + \hbar^2 k_z^2/2m^*, \tag{33.47}$$

$$\Omega_B = eB/cm_B^*, \quad a \equiv \{\nu, k_z\}, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots \tag{33.47a}$$

Le degré de dégénérescence de l'état a dans l'unité de volume sur l'intervalle δk_z est, conformément à (29.13),

$$B\rho\delta k_z = \frac{eB\delta k_z}{4\pi^2 c\hbar}. \tag{33.48}$$

A basse température, lorsque

$$\Theta \ll \hbar\Omega_B$$

la quantification (33.47) peut donner lieu à des oscillations quantiques géantes lors de l'absorption du son [112].

Etudions les principales propriétés de ce phénomène. En première approximation de la théorie quantique des transitions, pour une transition d'un électron de l'état a d'énergie (33.47) à l'état $b \equiv \{\nu', k_z'\}$ d'énergie

$$\varepsilon_b = \hbar\Omega_B (\nu' + 1/2) + \hbar^2 (k_z')^2/2m^*, \tag{33.49}$$

on peut définir la probabilité d'émission d'un phonon $\omega, \mathbf{q}$ par unité de temps à l'aide de l'expression

$$W_{ba}^{(+)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ab}|^2 \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a - \hbar\omega). \tag{33.50}$$

La transition inverse dans laquelle un phonon est absorbé sera définie par la probabilité

$$W_{ab}^{(-)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ba}|^2 \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a + \hbar\omega). \qquad (33.51)$$

Connaissant (33.50) et (33.51), on peut trouver l'énergie libérée dans le cristal par unité de temps et par unité de volume par l'absorption de l'onde sonore

$$Q = 2\pi\omega \sum_{a,b} |V_{ba}|^2 f_0(\varepsilon_a)[1 - f_0(\varepsilon_b)] \times$$
$$\times [\delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a - \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a + \hbar\omega)], \qquad (33.52)$$

où

$$f_0(\varepsilon) = \left[\exp \frac{\varepsilon - \mu}{\Theta} - 1\right]^{-1}$$

est la fonction de distribution des électrons à l'état d'équilibre, d'énergie ε à la température Θ (exprimée en unités énergétiques); μ est le potentiel chimique. Le facteur $f_0(\varepsilon_a)[1 - f_0(\varepsilon_b)]$ tient compte du principe de Pauli, selon lequel la transition est possible seulement lorsque l'état ε_a est occupé et l'état ε_b libre. En échangeant les indices a et b dans la deuxième fonction delta de la somme (33.52) nous obtenons

$$Q = 2\pi\omega \sum_{a,b} |V_{ba}|^2 [f_0(\varepsilon_a) - f_0(\varepsilon_b)] \delta(\varepsilon_b - \varepsilon_a - \hbar\omega). \qquad (33.53)$$

Les éléments de matrice V_{ba} sont différents de zéro pour des transitions vérifiant

$$\nu' = \nu \quad \text{et} \quad k_z' = k_z + q_z. \qquad (33.54)$$

Dans ces conditions, et lorsque $q_z \ll k_z$

$$\varepsilon_b - \varepsilon_a - \hbar\omega \approx \hbar(\hbar q_z k_z / m^* - \omega). \qquad (33.55)$$

On peut écrire aussi

$$f_0(\varepsilon_b) - f_0(\varepsilon_a) \approx -\hbar\omega \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) = -\frac{\hbar\omega}{4\Theta} \operatorname{ch}^2 \frac{\varepsilon_a - \mu}{2\Theta}. \qquad (33.56)$$

Compte tenu des relations (33.54) à (33.56), en passant de la sommation à l'intégration sur k_z et en utilisant l'expression du degré de dégénérescence (33.48) on a

$$Q = -\frac{eB\omega^2}{2\pi\hbar c} \sum_{\nu} \int |V_{ba}|^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)_a \delta(\hbar k_z q_z / m^* - \omega)\, dk_z. \qquad (33.57)$$

Pour $\Omega_B \gg \omega$ nous obtenons l'égalité approchée

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)_a = -\frac{1}{2\Theta} \operatorname{ch}^2 \frac{\varepsilon_a - \mu}{2\Theta} \approx -\frac{1}{2\Theta} \operatorname{ch}^2 \frac{\hbar\Omega_B(\nu + 1/2) - \mu}{\Theta}.$$

Substituons cette valeur dans (33.57). Intégrons sur k_z. Nous trouvons

$$Q = G\frac{\hbar\Omega_B}{\Theta}\sum_{\nu}\operatorname{ch}^2\frac{\hbar\Omega_B(\nu+1/2)-\mu}{2\Theta}\approx$$

$$\approx\begin{cases} G\hbar\Omega_B/\Theta \gg G & \text{pour } \hbar\Theta_B(\nu+1/2)-\mu\ll 2\Theta, \\ \dfrac{4G\hbar\Omega_B}{\Theta}\exp\left(-\dfrac{\hbar\nu\Omega_B}{\Theta}\right)\ll G & \text{pour } \hbar\Omega_B(\nu+1/2)-\mu\gg 2\Theta. \end{cases} \tag{33.58}$$

Ce résultat montre que les maxima d'absorption du son sont obtenus pour

$$\frac{1}{B} = e\hbar(\nu+1)/cm^*\mu.$$

Ainsi, l'énergie Q, en fonction de $1/B$, présente des maxima aigus régulièrement distribués avec une périodicité égale à

$$\Delta\,(1/B) = e\hbar/cm^*\,\mu.$$

Ces maxima sont séparés par de larges zones où l'absorption du son est très faible. Dans une théorie plus détaillée, Kaner et Skobov [89] tiennent compte de l'amortissement des électrons. Celui-ci abaisse et élargit les maxima.

Les oscillations géantes furent découvertes pour toute une série de substances (voir par exemple [113]). Si la surface de Fermi est ouverte, pour des valeurs et des directions données du champ magnétique le coefficient d'absorption du son tombe brutalement. Pour des valeurs intermédiaires, il dépend peu du champ magnétique. On étudie la théorie de ces phénomènes dans [114].

33.4. Interaction résonante du son avec les hélicons. Dans les sections précédentes de ce paragraphe, nous avons étudié l'interaction des ondes acoustiques avec les électrons de conduction sans tenir compte du champ électromagnétique accompagnant dans le métal l'onde acoustique. Etudions à présent l'interaction des vibrations acoustiques avec des hélicons faiblement amortis. Cette interaction est due aux électrons de conduction du métal.

Dans la plupart des cas, l'interaction entre les ondes acoustiques et les ondes électromagnétiques est faible, parce que leurs vitesses diffèrent notablement. C'est seulement lorsque les vitesses de ces ondes coïncident que leur interaction devient importante et prend un caractère résonant. Ces conditions sont réalisées avec les hélicons. En effet, la vitesse de phase des hélicons est bien plus petite que la vitesse des électrons à la surface de Fermi. Elle dépend de la fréquence et de la grandeur de l'intensité du champ magnétique

$$v_h = c\sqrt{\omega\Omega_B/\omega_p^2} = \sqrt{\frac{\omega Bc}{4\pi Ne}},$$

où $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m^*}}$ est la fréquence de plasma (de Langmuir), N est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume du cristal, e, m^* sont leurs charge et masse effective, c est la vitesse de la lumière.

La dispersion ω (**k**) des hélicons est quadratique, et celle de l'onde sonore linéaire. S'il n'y a pas d'interaction entre les hélicons et le son, ces courbes de dispersions se coupent. Pour un son transversal, se propageant avec la vitesse s_t dans la même direction que le champ magnétique, cette intersection correspond à des valeurs de ω et de **B** vérifiant l'égalité

$$\omega\Omega_B = (s_t\omega_p/c)^2. \tag{33.59}$$

A cause des interactions entre les ondes acoustiques et les hélicons, on voit apparaître un nouveau type d'onde, que l'on peut représenter par une superposition linéaire des deux ondes. Le « mélange » est particulièrement important au vosinage de la résonance. La théorie de ce phénomène a été développée par Kaner et Skobov [89].

Nous étudierons ici le cas le plus simple, lorsque l'onde sonore se propage dans un métal alcalin le long de la direction de **B**. Dans ces métaux la surface de Fermi est sphérique, et la loi de dispersion des électrons de conduction est isotrope et quadratique

$$e(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*, \tag{33.60}$$

où m^* est la masse effective de l'électron.

Nous avons montré au § 31 que dans un champ magnétique intense où

$$1/\tau,\ \omega,\ qv \ll \Omega_B,$$

des hélicons pouvaient apparaître dans le métal.

D'après (33.28), lorsque l'inégalité $qv \ll \Omega_B$ est satisfaite, les interactions électron-réseau sont principalement des interactions inductives. Si $\hat{\sigma}$ est le tenseur de conduction transversale, le courant transversal (dans le plan xy) d'électrons du métal sera

$$\mathbf{j} = \hat{\sigma}\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}\,\mathbf{B}\right]\right), \tag{33.61}$$

où les composantes du tenseur de conduction sont

$$\hat{\sigma}_{xx} = \hat{\sigma}_{yy} = \frac{Ne^2}{m^*\Omega_B\tau}, \quad \hat{\sigma}_{yx} = -\hat{\sigma}_{xy} = \frac{Ne^2}{m^*\Omega_B}. \tag{33.62}$$

Le champ magnétique **B** agit sur l'onde sonore, et la force de cette interaction est donnée par le courant (33.61) à l'aide de l'expression

$$\mathbf{f} = \frac{1}{c}[\mathbf{jB}].$$

L'interaction du champ électromagnétique alternatif avec l'onde sonore est donc définie par le système d'équations

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} - s_t^2 \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}^2} = \frac{1}{c\rho}[\mathbf{jB}], \quad \operatorname{div} \mathbf{E} = \operatorname{div} \mathbf{H} = 0,$$
$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \tag{33.63}$$

où $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ représentent les intensités des champs électrique et magnétique alternatifs, $\mathbf{B}$ est le champ constant appliqué, ρ la densité massique du cristal.

Supposons que toutes les variables $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$, $\mathbf{u}$ dans (33.63) dépendent des coordonnées et du temps par une fonction de type $\exp[i(qz - \omega t)]$. (33.63) devient

$$(q^2 s_t^2 - \omega^2)\,\mathbf{u} = \frac{1}{\rho c}[\mathbf{jB}],$$
$$q^2 c^2 \mathbf{E} = i4\pi\omega\mathbf{j}, \quad \mathbf{j} = \hat{\sigma}\left\{\mathbf{E} - \frac{i\omega}{c}[\mathbf{uB}]\right\}. \tag{33.64}$$

Pour résoudre ce système d'équations, introduisons les grandeurs

$$E = E_x - iE_y, \quad j = j_x - ij_y, \quad u = u_x - iu_y$$

correspondant à une onde polarisée circulairement. Eliminons $\mathbf{E}$ et $\mathbf{u}$ du système obtenu. On trouve alors une équation définissant le courant $\mathbf{j}$:

$$\left(1 - \frac{c^2 q^2}{4\pi\omega\sigma}\right)\mathbf{j} = \frac{B^2 q^2 \mathbf{j}}{4\pi\rho\,(q^2 s_t^2 - \omega^2)}, \tag{33.65}$$

avec

$$\sigma = \hat{\sigma}_{yx} - i\hat{\sigma}_{xx} = \frac{Ne^2}{m^*\Omega_B}\left(1 - \frac{i}{\tau\Omega_B}\right). \tag{33.66}$$

L'équation homogène (33.65) admet une solution non nulle lorsque

$$\left[\omega^2 - q^2 v_h^2\left(1 - \frac{i}{\tau\Omega_B}\right)^{-1}\right](\omega^2 - q^2 s_t^2) = \frac{\omega^2 q^2 B^2}{4\pi\rho}, \tag{33.67}$$

où $v_h = c\sqrt{\omega\Omega_B/\omega_p^2}$ est la vitesse des hélicons.

L'égalité (33.67) détermine la relation de dispersion des ondes sonore et hélicon couplées.

Le second membre de (33.67) est dû aux interactions inductives entre les hélicons et l'onde sonore. Si la densité du cristal était infiniment grande ($\rho \to \infty$), cette interaction disparaîtrait, et l'équation de dispersion (33.67) se séparerait en deux équations indépendantes définissant respectivement la dispersion des ondes sonores et des hélicons.

Pour que les interactions hélicon-onde sonore soient maximales, il faut non seulement que l'on se place au voisinage de la résonance

$v_h = s_t$, mais aussi que l'inéquation $qv \ll \Omega_B$, caractérisant le champ magnétique minimal créant les hélicons soit satisfaite. Cette inéquation peut être écrite sous la forme

$$\omega/\Omega_B \ll s_t/v_h. \tag{33.68}$$

Pour des métaux avec $N \approx 10^{22}$ cm^{-3}, $s_t \approx 10^5$ cm/s, $v_h \approx 10^8$ cm/s les conditions précédentes sont vérifiées pour des fréquences $\omega/2\pi \approx$ $\approx$ 100 MHz et des champs $\mathbf{B} = 50$ à 100 kOe.

A une fréquence ω donnée, en supposant que les grandeurs sans dimensions

$$\Delta \equiv \frac{s_t^2 - v_h^2}{v_h^2}, \quad \Gamma \equiv (\tau\Omega_B)^{-1}, \quad \delta^2 = B^2/4\pi\rho s_t^2 \tag{33.69}$$

restent petites, on peut résoudre l'équation (33.67) sous la forme

$$q_{1,2}^2 = \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{2}(\Delta + i\Gamma) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta + i\Gamma)^2 + 4\delta^2}\right]. \tag{33.70}$$

La liaison des hélicons avec l'onde sonore est donc caractérisée par la grandeur relative des paramètres Γ^2 et δ^2. Lorsque les temps de relaxation sont petits, on a

$$4\delta^2 \ll \Gamma^2. \tag{33.71}$$

La liaison hélicons-onde sonore est faible, et l'expression (33.70) devient

$$q_1^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 (1 + \Delta + i\Gamma), \quad q_2^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 \left(1 - \frac{\delta^2}{\Delta + i\Gamma}\right) \text{ pour } \Delta > 0, \tag{33.72}$$

$$q_1^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 \left(1 - \frac{\delta^2}{\Delta + i\Gamma}\right), \quad q_2^2 \approx \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 (1 + \Delta + i\Gamma) \text{ pour } \Delta < 0.$$

Au contraire lorsque les temps de relaxation sont importants, la liaison hélicon-onde sonore est forte

$$4\delta^2 \gg \Gamma^2. \tag{33.73}$$

Dans ce cas, au voisinage de la résonance ($\Delta^2 < 4\delta^2$), on ne peut séparer les hélicons des ondes sonores, et la loi de dispersion du mélange des deux types d'ondes est

$$q_{1,2}^2 = \left(\frac{\omega}{s_t}\right)^2 [1 \pm \delta + i\Gamma/2].$$

Les deux ondes ont le même amortissement.

Dans le cas de la liaison forte (33.73), loin de la résonance ($\Delta^2 \gg$ $\gg 4\delta^2$), les solutions (33.70) ont la même forme que dans le cas de liaison faible. Par conséquent, on peut dire que la grandeur δ (33.69).

joue le rôle d'une largeur effective caractérisant le domaine d'interaction résonante hélicon-onde sonore.

Dans le cas considéré ci-dessus, le son se propage dans la direction du champ magnétique, et les hélicons entrent en interaction seulement avec l'onde sonore transversale. Lorsque la direction de propagation du son forme un certain angle avec le champ magnétique, il peut y avoir des interactions entre les hélicons et l'onde sonore longitudinale. Cependant dans ce cas visiblement on ne peut avoir de liaison forte.

CHAPITRE VII

INTERACTION ÉLECTRON-PHONON

§ 34. Méthode du potentiel de déformation dans les cristaux covalents

Dans les chapitres cinq et six nous avons étudié les états électroniques d'un réseau parfait constitué d'atomes (d'ions) rigidement fixés aux nœuds. A la limite cette approximation revient à affecter aux atomes (ou aux ions) une masse infiniment grande. Le déplacement des atomes à partir de leur position d'équilibre détruit considérablement la périodicité du champ cristallin. Cette déformation s'accompagne d'une modification locale de l'état électronique. Inversement, une modification locale de l'état électronique provoque une variation locale des forces interatomiques et, par suite, une déformation locale du réseau et l'excitation de vibrations atomiques : les phonons. La présence de ces phénomènes permet de dire qu'il existe une interaction entre les électrons et les phonons. Cette *interaction électron-phonon* apparaît même au zéro absolu. Lorsque la température augmente, cette interaction joue un rôle croissant.

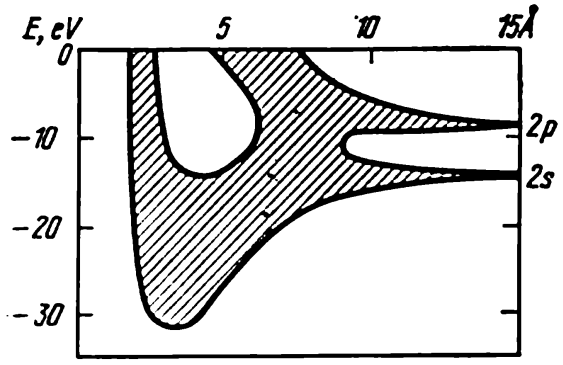


Fig. 40. Variation de l'énergie des électrons $2s$ et $2p$ des atomes de carbone lorsque la distance interatomique augmente.

L'interaction électron-phonon correspond à une série de phénomènes spécifiques dans le cristal : 1) le mouvement des électrons s'accompagne toujours du mouvement d'un champ de déformation (*effet de polaron*) ; 2) les électrons, absorbant ou émettant des phonons, transitent d'un état à un autre ; 3) dans des cas particuliers l'interaction des électrons avec les phonons fait apparaître le phénomène de supraconductivité et d'autres modifications de l'état du solide.

Dans les cristaux covalents (non ioniques), en particulier dans les semi-conducteurs du type germanium et silicium, l'interaction électron-phonon peut être décrite par un *potentiel de contrainte (de déformation)*, introduit par Bardeen et Shockley [115]. Le poten-

tiel de contrainte caractérise la variation des états énergétiques des électrons lorsque la distance interatomique varie. La figure 40 représente la variation de l'état énergétique des électrons atomiques $2s$ et $2p$ lorsque la distance entre atomes de carbone varie de manière homogène (dans le diamant).

Parmi les excitations élémentaires d'un cristal, les excitations de grande longueur d'onde jouent un rôle prépondérant. Pour de telles excitations, le cristal peut être considéré comme un milieu continu. Rappelons comment on décrit les déformations d'un milieu continu ([116], 2e partie, § 1). Supposons que le déplacement faible d'un point d'une position $\mathbf{r}$ à une position $\tilde{\mathbf{r}}$ soit représenté par un champ de vecteurs-déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$:

$$\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r}). \tag{34.1}$$

Le champ de vecteurs-déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ fait varier la distance entre deux points voisins. La variation du carré de cette distance est

$$\sum_{i=1}^{3} (\widetilde{\delta x_i})^2 = \sum_{i=1}^{3} (\delta x_i + \sum_{j=1}^{3} \xi_{ij}(\mathbf{r})\, \delta x_j)^2,$$

où

$$\xi_{ij}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right) \tag{34.2}$$

est le *tenseur de déformation* réel symétrique. Ce tenseur peut être rapporté à ses axes principaux. Les variations d'une petite longueur le long des axes principaux sont données par

$$\widetilde{\delta x_\nu} = (1 + \xi_{\nu\nu})\, \delta x_\nu, \quad \nu = 1,\ 2,\ 3, \tag{34.3}$$

où

$$\xi_{\nu\nu} \equiv \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\nu} \tag{34.4}$$

sont les *valeurs principales du tenseur de déformation.* La variation de volume due à la déformation (34.1) est égale à

$$\widetilde{\delta V} = (1 + \xi_{11})(1 + \xi_{22})(1 + \xi_{33})\, \delta V \approx (1 + \sum_{\nu} \xi_{\nu\nu})\, \delta V.$$

La variation relative du volume s'exprime en fonction du tenseur de déformation

$$\rho \equiv \frac{\widetilde{\delta V} - \delta V}{\delta V} = \sum_{\nu} \xi_{\nu\nu} = \mathrm{Tr}\, \xi. \tag{34.5}$$

La définition (34.4) permet d'écrire l'égalité

$$\mathrm{Tr}\, \xi = \mathrm{div}\, \mathbf{u}(\mathbf{r}), \tag{34.6}$$

c'est pourquoi la variation relative du volume peut être exprimée directement en fonction des vecteurs-déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$.

Dans les cristaux cubiques, les surfaces isoénergétiques, au voisinage du centre de la zone de Brillouin dans l'espace $\mathbf{k}$, ont une forme sphérique. Dans l'approximation de la masse effective, la loi de dispersion prend la forme simple

$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 (2m^*)^{-1} \tag{34.7}$$

pour un cristal parfait.

Supposons qu'à la suite d'une déformation élastique, il se forme dans le cristal une région de densité élevée, donc de polarisabilité élevée. L'électron de conduction est attiré vers cette région à grande polarisabilité. Vis-à-vis de l'électron de conduction cette région représente donc un puits de potentiel qui, en raison de l'inertie du déplacement atomique, ne réussit pas à suivre le mouvement électronique.

L'attraction liée à la présence de ce puits tend à abaisser l'énergie de l'électron. En toute rigueur, cet abaissement n'est pas déterminé seulement par la déformation au point même où se trouve l'électron, mais par la déformation de toute la région environnante. Cependant pour des déformations qui varient peu sur plusieurs mailles élémentaires, on peut dire que l'abaissement d'énergie de l'électron (variation de la loi de dispersion) en un point du cristal est défini par la déformation en ce même point.

Dans une faible déformation caractérisée par le tenseur de déformation ξ, la loi de dispersion devient

$$E(\mathbf{k}, \xi(\mathbf{r})) = E(\mathbf{k}) - \sigma \operatorname{Tr} \xi(\mathbf{r}), \tag{34.8}$$

où σ est un certain paramètre faiblement dépendant de $\mathbf{k}$ pour les faibles $\mathbf{k}$. On peut évaluer sa grandeur, à condition de supposer que la loi de dispersion (34.7) conserve la même forme jusqu'à l'énergie de Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}.$$

Lorsque le volume varie, cette énergie varie de

$$\delta E_F = -\frac{2}{3} E_F \frac{\delta V}{V} = -\frac{2}{3} E_F \operatorname{Tr} \xi.$$

Par conséquent le paramètre σ est défini par l'égalité

$$\sigma = \frac{2}{3} E_F.$$

Pour certains cristaux les surfaces isoénergétiques, dans l'approximation de la masse effective, sont des surfaces d'ordre deux

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\nu, \mu} k_\nu k_\mu (m^*_{\nu\mu})^{-1}. \tag{34.9}$$

Dans ces cristaux, la variation de $E(\mathbf{k})$ lors d'une déformation n'est pas seulement déterminée par la variation relative de volume $\rho = \mathrm{Tr}\,\xi$, mais aussi par le tenseur de déformation de cisaillement

$$\eta_{\nu\mu} = \xi_{\nu\mu} - \frac{1}{3}\delta_{\nu\mu}\,\mathrm{Tr}\,\xi, \tag{34.10}$$

caractérisant les variations de forme, le volume restant inchangé. Dans le cas général la variation de $E(\mathbf{k})$ lors d'une faible déformation peut être écrite sous la forme

$$E(\mathbf{k},\ \xi_{\nu\mu}) - E(\mathbf{k}) = -\sigma\,\mathrm{Tr}\,\xi + \beta\sum_{\nu,\mu} k_\nu k_\mu \eta_{\nu\mu}(r)\,(m^*_{\nu\mu})^{-1}, \tag{34.11}$$

où σ et β sont deux paramètres.

Si la déformation est non homogène, le tenseur de déformation $\xi_{\nu\mu}(\mathbf{r})$ dépend de la coordonnée $\mathbf{r}$. On suppose que l'expression (34.11) reste valable pour des déformations hétérogènes faiblement variables. Dans l'approximation adiabatique elle vient s'ajouter à l'énergie potentielle (19.1) des électrons du réseau. Ce terme supplémentaire est appelé *potentiel de contrainte*

$$W_d(\mathbf{r}) = -\sigma\,\mathrm{Tr}\,\xi(\mathbf{r}) + \beta\sum_{\nu,\mu} k_\nu k_\mu \eta_{\nu\mu}(\mathbf{r})\,(m^*_{\nu\mu})^{-1}. \tag{34.12}$$

Dans les cristaux isotropes cette expression se simplifie:

$$W_d(\mathbf{r}) = -\sigma\,\mathrm{Tr}\,\xi(\mathbf{r}) = -\sigma\,\mathrm{div}\,\mathbf{u}(\mathbf{r}). \tag{34.13}$$

Le potentiel de contrainte (34.13) définit, dans la représentation opératorielle des coordonnées, l'opérateur énergie d'interaction des électrons avec les vibrations acoustiques de grande longueur d'onde.

Au paragraphe 8 nous avons représenté l'opérateur du vecteur-déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ de l'atome à partir du nœud $\mathbf{n}$ sous la forme

$$\mathbf{u}(\mathbf{n}) = \sum_{s,\,\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\Omega_s(\mathbf{q})}}\,\mathbf{e}_s(\mathbf{q})\,(b_{\mathbf{q}s} + b^+_{-\mathbf{q},s})\,e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}}, \tag{34.14}$$

dans la représentation du nombre de remplissage des phonons. Ici $\Omega_s(\mathbf{q}) = qc_s$ est la fréquence ; c_s la vitesse des phonons acoustiques de la branche s pour des grandes longueurs d'onde ; $\mathbf{e}_s(\mathbf{q}) = \mathbf{e}_s(-\mathbf{q})$ le vecteur unitaire de polarisation de ces phonons ; M la somme des masses des atomes contenus dans la maille élémentaire ; N le nombre de mailles élémentaires du cristal.

Substituant (34.14) dans (34.13) nous trouvons l'opérateur du potentiel de contrainte dans la représentation du nombre de remplissage des phonons acoustiques

$$W_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{q}} F_a(\mathbf{q})\,(b_{\mathbf{q}a} - b^+_{-\mathbf{q},a})\,e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \tag{34.15}$$

où

$$F_a(\mathbf{q}) = -i\sigma \sqrt{\frac{\hbar|\mathbf{q}|}{2Mc_a}}. \tag{34.16}$$

Si les vibrations du réseau sont divisées en vibrations longitudinales et vibrations transversales (voir § 8), l'indice a représente la branche longitudinale des vibrations acoustiques. Les deux branches transversales ne contribuent pas à (34.15).

Cherchons maintenant à transformer l'opérateur (34.15) dans la représentation du nombre de remplissage des états monoélectroniques dans la zone de conduction. Ces états sont caractérisés par l'énergie et les fonctions d'onde

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*}, \quad \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{kr}). \tag{34.17}$$

Comme au § 21, introduisons les fonctions opératorielles

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

où $a_{\mathbf{k}}$ et $a_{\mathbf{k}}^+$ sont les opérateurs de Fermi de création et d'annihilation d'un électron dans les états (34.17). L'opérateur d'interaction des électrons avec les phonons acoustiques longitudinaux (34.15) devient

$$H_{\text{int}} = \int \hat{\Psi}^+(\mathbf{r})\, W_{dj}'(\mathbf{r})\, \hat{\Psi}(\mathbf{r})\, d^3r =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} F_a(\mathbf{q})\, a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}a} - b_{-\mathbf{q},a}^+). \tag{34.18}$$

Dans l'expression obtenue on a négligé l'opérateur

$$H_{\text{int}}^{(u)} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\mathbf{g}(\neq 0)} F(\mathbf{q}+\mathbf{g})\, a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}} a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}a} - b_{-\mathbf{q},a}^+), \tag{34.19}$$

où g est un vecteur non nul du réseau réciproque. L'opérateur (34.19) décrit les processus de « *rejet* », contrairement à l'opérateur (34.18) qui décrit les *processus de diffusion normale* *). Lors d'un processus de rejet, l'électron peut diffuser avec de grands angles, même sur des phonons de grande longueur d'onde. Cette diffusion est réalisée aussi bien sur des phonons longitudinaux que sur des phonons transversaux, même lorsqu'ils existent à l'état pur. La diffusion avec rejet n'est pas en principe différente de la diffusion normale. Elle apparaît lorsque le vecteur d'onde de l'électron est égal ou supérieur à la distance minimale séparant deux surfaces de Fermi voisines dans

*) Les processus de rejet sont liés à la structure périodique discrète du réseau cristallin.

l'espace k élargi. C'est pourquoi lorsque la température est suffisamment basse et seuls les phonons de grande longueur d'onde sont excités, les processus de diffusion avec rejet ne jouent aucun rôle (ils sont « gelés »). Mais lorsque la température augmente, les processus de rejet contribuent notablement à la résistivité (voir aussi § 9). Plus bas nous étudions seulement la diffusion normale.

Chaque terme de l'opérateur (34.18) caractérise les processus d'émission et d'absorption d'un phonon par l'électron. On peut leur

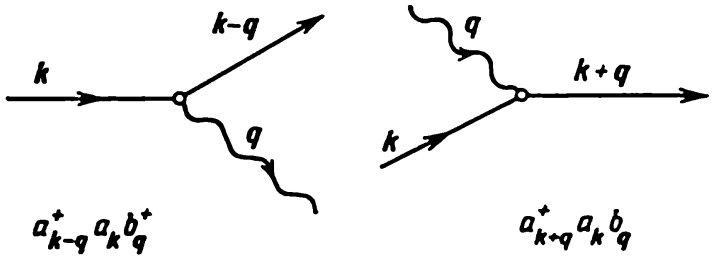


Fig. 41. Diagrammes de Feynman illustrant les processus d'absorption et d'émission de phonons par un électron.

faire correspondre les diagrammes de Feynman représentés sur la figure 41. Les flèches rectilignes dirigées vers le point nodal correspondent aux opérateurs d'annihilation, celles qui sortent des points nodaux correspondent aux opérateurs de création d'états électroniques. Les flèches ondulées sont relatives aux opérateurs phononiques.

34.1. Phonons virtuels accompagnant l'électron dans un cristal covalent. Les excitations monoélectroniques interagissant avec des phonons longitudinaux sont décrites par l'opérateur

$$H = H_0 + H_{int}, \tag{34.20}$$

où

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})\, a^+_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\Omega(\mathbf{q}) \left[b^+_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right], \tag{34.21}$$

$$H_{int} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} F_a(\mathbf{q})\, a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} - b^+_{-\mathbf{q}}). \tag{34.22}$$

Si l'on ne tient pas compte de l'interaction (34.22) un état comprenant un électron de vecteur d'onde k et $\nu_{\mathbf{q}}$ phonons acoustiques de vecteurs d'onde q sera défini par la fonction

$$\left| \mathbf{k}, \nu_{\mathbf{q}} \right\rangle = a^+_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\nu_{\mathbf{q}}!}} (b^+_{\mathbf{q}})^{\nu_{\mathbf{q}}} \left| 0 \right\rangle. \tag{34.23}$$

Cet état correspond à l'énergie

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k},\nu_{\mathbf{q}}} = E(\mathbf{k}) + \left(\nu_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\right) \hbar\Omega(\mathbf{q}), \tag{34.24}$$

où

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}, \quad \Omega(\mathbf{q}) = c_a |\mathbf{q}|. \tag{34.25}$$

Etudions les modifications de l'état (34.23) lorsque l'on introduit l'interaction (34.22), considérée comme une faible perturbation. En première approximation de la théorie des perturbations, les états stationnaires sans phonons réels (à la température du zéro absolu), compte tenu de l'interaction (34.22), sont caractérisés par la fonction

$$\Psi_{\mathbf{k}0} = |\mathbf{k}; 0\rangle - \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{q}} \frac{1}{D(\mathbf{k}, \mathbf{q})} |\mathbf{k}_1; 1_{\mathbf{q}}\rangle \langle \mathbf{k}_1; 1_{\mathbf{q}} | H_{\text{int}} | \mathbf{k}; 0\rangle, \tag{34.26}$$

où

$$D(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \equiv E(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \hbar\Omega(\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}[\mathbf{q}(\mathbf{q}+\mathbf{Q}) - 2\mathbf{k}\mathbf{q}], \tag{34.27}$$

$$\mathbf{Q} \equiv 2m^* c_a \mathbf{q}/\hbar |\mathbf{q}|,$$

$$\langle \mathbf{k}_1; 1_{\mathbf{q}} | H_{\text{int}} | \mathbf{k}; 0\rangle = -i\sigma \sqrt{\frac{\hbar |\mathbf{q}|}{2MNc_a}} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}-\mathbf{q}}. \tag{34.27a}$$

Lorsque la masse effective de l'électron m^* coïncide avec la masse de l'électron libre, et si $c_a \approx 5 \cdot 10^5$ cm/s, $Q = 10^6$ cm^{-1}. Pour tout les $|\mathbf{k}|$ inférieurs à $^1/_2 Q$, l'expression $D(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ est différente de zéro. Par conséquent, lorsque $F_a(\mathbf{q})$ est petit et $k \ll Q$, l'utilisation de la première approximation (34.26) est justifiée. Dans ce cas on pose

$$D(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \approx D(0, \mathbf{q}) = \hbar^2 \mathbf{q}(\mathbf{q}+\mathbf{Q})/2m^*. \tag{34.28}$$

Calculons le nombre moyen de phonons dans l'état (34.26). Il est défini par l'expression

$$\langle \nu_{\mathbf{k}0} \rangle = \langle \Psi_{\mathbf{k}0} | \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} | \Psi_{\mathbf{k}0} \rangle.$$

En introduisant dans cette expression les valeurs (34.27a) et (34.28) on obtient (pour $2k < Q$)

$$\langle \nu_{\mathbf{k}0} \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k}-\mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H_{\text{int}} | \mathbf{k}; 0\rangle|^2}{D^2(0, \mathbf{q})} = \frac{2(m^*)^2\sigma^2}{Mc_a N\hbar^3} \sum_{\mathbf{q}} [|\mathbf{q}|(\mathbf{q}+\mathbf{Q})^2]^{-1}. \tag{34.29}$$

Для вычисления суммы по $\mathbf{q}$ перейдем от суммирования к интегрированию согласно правилу

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\ldots=\frac{v}{2\pi^3}\int_0^{\pi/a}\ldots q^2\,dq,\quad v=a^3,$$

a — постоянная решетки. Учитывая, что

$$\int_0^a\frac{x\,dx}{(x+b)^2}=\ln\left(1+\frac{a}{b}\right)-\left(\frac{b}{a}+1\right)^{-1},$$

получаем окончательное выражение *) (при $2k\ll Q$)

$$\langle\nu_{\mathbf{k}0}\rangle=\left(\frac{m^*\sigma}{\pi}\right)^2\frac{v}{Mc_a\hbar^3}\left[\ln\left(1+\frac{\pi}{Qa}\right)-\left(\frac{aQ}{\pi}+1\right)^{-1}\right]. \quad (34.30)$$

Для количественной оценки среднего числа виртуальных фононов, сопровождающих медленный электрон, положим

$$\sigma\approx 5\cdot10^{11}\ \text{эрг},\quad m^*=10^{-28}\,\text{г},\quad \frac{M}{v}=5\ \text{г/см}^3,$$

$$\frac{\pi}{aQ}=100.$$

Тогда $\langle\nu\rangle\approx 0{,}04$. Эта величина показывает, насколько слабо связаны медленные электроны с продольными акустическими фононами. Это оправдывает использование первого приближения теории возмущений. Следовательно, взаимодействие электронов с фононами кристалла не изменяет зонной структуры электронного спектра и приводит к слабому смещению границ зон и к слабому изменению эффективной массы электрона [117, 118] (см. § 34.2).

Каждый член суммы (34.29) представляет собой произведение двух матричных элементов

$$\langle 0;\mathbf{k}\mid H_{\text{int}}\mid\mathbf{k}-\mathbf{q};1_{\mathbf{q}}\rangle\langle 1_{\mathbf{q}};\mathbf{k}-\mathbf{q}\mid H_{\text{int}}\mid\mathbf{k};0\rangle;$$

*) Если при вычислении (34.29) вместо приближенного выражения (34.28) воспользоваться (34.27), то при $2k<Q$ получим

$$\langle\nu_{\mathbf{k}0}\rangle=\left(\frac{m^*\sigma}{2\pi\hbar}\right)^2\frac{v}{Mc_a\hbar^3}\left[Q\ln\frac{(Q-2k)\left(\frac{\pi}{a}+Q+2k\right)}{(Q+2k)\left(\frac{\pi}{a}+Q-2k\right)}+\right.$$

$$\left.+2k\ln\frac{\left(Q+\frac{\pi}{a}\right)^2-4k^2}{Q^2-4k^2}\right].$$

on peut lui faire correspondre le graphe de Feynman de la figure 42. Sur ce graphe un électron situé au point a émet un phonon et le réabsorbe au point b.

Dans les cristaux covalents le mouvement lent d'un électron dans la bande de conduction s'accompagne donc du déplacement d'une déformation cristalline locale. Dans le langage de la théorie des perturbations, on peut décrire cette déformation comme une émission suivie d'une réabsorption par l'électron de phonons virtuels représentées

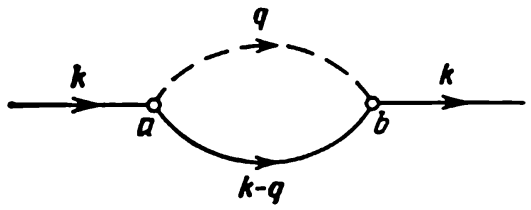


Fig. 42. Diagramme de Feynman montrant l'émission et l'absorption d'un phonon virtuel par un électron.

sur la figure 42. Cette descrition démonstrative reflète seulement une méthode de calcul, et non un processus réel d'émission et d'absorption de phonons. En effet l'électron lent ne possède pas suffisamment d'énergie pour émettre un phonon réel d'énergie $\hbar\Omega_{\mathbf{q}}$.

34.2. Renormalisation du spectre des électrons lents et émission de phonons. L'interaction électrons-phonons considérée au paragraphe précédent modifie la loi de dispersion électronique. Pour un électron de faible énergie $|\mathbf{k}| \ll Q$, cette modification conduit à un simple déplacement de la bande énergétique $E(\mathbf{k})$ par rapport à sa position en l'absence d'interaction avec les phonons et à une augmentation de la masse effective de l'électron. Dans ce cas l'état du cristal caractérisé par une énergie et un vecteur d'onde déterminés est une combinaison complexe d'états monoélectroniques et de phonons virtuels (déformations du réseau). Cet état est parfois appelé « électron habillé ». L'énergie de cet état contient aussi l'énergie de déformation du réseau, et le vecteur d'onde, qui se conserve, est une combinaison des vecteurs d'onde de l'électron et des phonons virtuels. Le vecteur d'onde de chaque électron « nu » n'est pas une intégrale du mouvement.

Pour illustrer ce qui vient d'être dit, il suffit de calculer l'énergie de l'électron « habillé » à l'approximation d'ordre deux de la théorie des perturbations. Sachant que, conformément à (34.18), les seuls éléments matriciels non nuls de l'opérateur H_{int} doivent relier les états $|\mathbf{k}; 0\rangle$ et $|\mathbf{k}-\mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}}\rangle$, l'énergie de l'électron à l'ordre deux de la théorie des perturbations est

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} - \sum_{\mathbf{q}} |\langle \mathbf{k}-\mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H_{\text{int}} | \mathbf{k}; 0\rangle|^2 \frac{1}{D(\mathbf{k}, \mathbf{q})}, \quad (34.31)$$

où $D(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ est donné par l'expression (34.27).

Transformons cette expression en utilisant (34.27a) et le développement

$$\frac{1}{D(\mathbf{k}, \mathbf{q})} = \frac{2m^*}{\hbar^2 q (q+Q)} \left(1 + \frac{2k\mu}{q+Q} + \frac{4k^2\mu^2}{(q+Q)^2} + \ldots\right),$$

où $Q = 2m^* c_a/\hbar$, μ est le cosinus de l'angle entre les vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{q}$. Passons de la sommation sur $\mathbf{q}$ à l'intégration conformément à la règle

$$\sum_{\mathbf{q}} \ldots = \frac{vN}{(2\pi)^3} \int_{-1}^{1} d\mu \int_{0}^{q_m} \ldots q^2 dq.$$

On obtient (34.31) sous la forme

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} - B\right) \mathbf{k}^2 - A, \tag{34.32}$$

où

$$A = \frac{\sigma^2 m^* v}{2\pi^2 \hbar^3 c_a M} \int_0^{q_m} \frac{q^2\, dq}{q+Q} = \zeta \left[\frac{1}{2} x^2 - x + \ln(1+x)\right], \tag{34.33}$$

$$B = \frac{\sigma^2 m^* v}{3\pi^2 \hbar^3 c_a M} \int_0^{q_m} \frac{q^2\, dq}{(q+Q)^3} = \frac{2}{3} \zeta \left[\frac{2x+1}{2(x+1)^2} - \frac{1}{2} + \ln(1+x)\right], \tag{34.34}$$

$$x = q_m \approx \frac{\pi}{a}, \quad \zeta = \left(\frac{\sigma m^*}{\pi\hbar}\right)^2 \frac{vQ}{M}.$$

Ainsi l'interaction électron-phonon abaisse le bord inférieur de la bande de conduction d'une valeur égale à (34.33), et la masse effective de l'électron augmente :

$$m^* \to m^*/(1 - 2m^* B/\hbar^2). \tag{34.35}$$

Le résultat obtenu est valable seulement au voisinage du bord inférieur de la bande de conduction. Pour toutes les valeurs de $\mathbf{k}$ vérifiant l'inégalité

$$|\mathbf{k}| \geqslant \frac{1}{2} Q, \tag{34.36}$$

la formule (34.35) est fausse même lorsque les électrons et les phonons sont faiblement liés, puisqu'il existe des valeurs de $\mathbf{q}$ annulant la grandeur $D(\mathbf{k}, \mathbf{q})$. La théorie des perturbations (34.26) est inapplicable à la description des processus d'interaction de l'électron avec les phonons, l'inégalité (34.36) étant vérifiée, parce que les états à l'approximation zéro sont dégénérés. Cette dégénérescence est liée à la possibilité d'émettre ou d'absorber des phonons réels. Ainsi les états $|\mathbf{k}; 0\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}}\rangle$ ont la même énergie pour toutes les valeurs de $\mathbf{q}$ annulant $D(\mathbf{k}, \mathbf{q})$. Au bout d'un certain temps, le système, qui se trouvait à l'instant initial dans l'état $|\mathbf{k}; 0\rangle$,

passe dans l'état $|\mathbf{k}-\mathbf{q};\ 1_{\mathbf{q}}\rangle$, c'est-à-dire l'électron émet un phonon $1_{\mathbf{q}}$ d'énergie $\Omega_{\mathbf{q}}$. Un système initialement dans l'état $|\mathbf{k};\ \nu_{\mathbf{q}}\rangle$: un électron et $\nu_{\mathbf{q}}$ phonons, peut soit émettre soit absorber des phonons. La probabilité (par seconde) de tels processus est déterminée en première approximation par la formule bien connue en théorie quantique des transitions (*règle d'or de Fermi* [5], § 93)

$$w=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle \text{fin}\,|\,H_{\text{int}}\,|\,\text{init}\rangle|^2\,\delta(\mathscr{E}_{\text{fin}}-\mathscr{E}_{\text{init}}). \tag{34.37}$$

Appliquons cette formule au cas d'un électron émettant ou absorbant un phonon. Dans l'approximation d'une masse effective isotrope, nous obtenons respectivement

$$w_{\mathbf{qk}}^{(+)}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle \mathbf{k}-\mathbf{q};\ \nu_{\mathbf{q}}+1\,|\,H_{\text{int}}\,|\,\mathbf{k};\ \nu_{\mathbf{q}}\rangle|^2\delta\{D(\mathbf{k},\mathbf{q})\}, \tag{34.38}$$

$$w_{\mathbf{qk}}^{(-)}=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle \mathbf{k}+\mathbf{q};\ \nu_{\mathbf{q}}-1\,|\,H_{\text{int}}\,|\,\mathbf{k};\ \nu_{\mathbf{q}}\rangle|^2\,\delta\{D_-(\mathbf{k},\mathbf{q})\}, \tag{34.39}$$

où $\delta\{D\}$ est la fonction delta de Dirac,

$$D(\mathbf{k},\mathbf{q})=\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2-2\mathbf{kq}+qQ),\ D_-(\mathbf{k},\mathbf{q})=\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2+2\mathbf{kq}-qQ). \tag{34.40}$$

Remplaçons l'opérateur d'interaction par son expression (34.18) :

$$\begin{aligned}|\langle \mathbf{k}-\mathbf{q};\ \nu_{\mathbf{q}}+1\,|\,H_{\text{int}}\,|\,\mathbf{k};\ \nu_{\mathbf{q}}\rangle|^2&=\frac{\sigma^2\hbar\,|\,\mathbf{q}\,|}{2MNc_a}(\nu_{\mathbf{q}}+1),\\ |\langle \mathbf{k}+\mathbf{q};\ \nu_{\mathbf{q}}-1\,|\,H_{\text{int}}\,|\,\mathbf{k};\ \nu_{\mathbf{q}}\rangle|^2&=\frac{\sigma^2\hbar\,|\,\mathbf{q}\,|}{2MNc_a}\nu_{\mathbf{q}}.\end{aligned} \tag{34.41}$$

Au zéro absolu $\nu_{\mathbf{q}}=0$. La formule (34.38) représente alors, pour un électron, la probabilité d'émettre spontanément en une seconde un phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q}$. La probabilité totale en une seconde d'émission spontanée d'un phonon de vecteur d'onde quelconque est

$$w_{\mathbf{k}}^{(+)}=\sum_{\mathbf{q}}w_{\mathbf{qk}}^{(+)}=\frac{\pi\sigma^2}{MNc_a}\sum_{\mathbf{q}}|\,\mathbf{q}\,|\,\delta\{D(\mathbf{k},\mathbf{q})\}.$$

Dans cette expression, passons de la sommation à l'intégration. Utilisons par ailleurs la règle de calcul suivante :

$$\int F(x)\,\delta\{\varphi(x)\}\,dx=\sum_{x_l}F(x_l)\left|\left(\frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}\right)_{x=x_l}\right|^{-1}$$

для интегралов, содержащих функцию δ. Здесь x_i — корни уравнения $\varphi(x) = 0$. Получаем

$$w_{\mathbf{k}}^{(+)} = \frac{v\sigma^2}{4\pi M c_a} \int_{-1}^{1} d\mu \int_0^{q_m} q^3 \delta\{D(\mathbf{k}, \mathbf{q})\}\, dq =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{\sigma^2 v m^*}{\pi\hbar^2 M c_a}\left(kQ + \dfrac{4}{3}k^2\right) & \text{при } 2k \geqslant Q, \\ 0 & \text{при } 2k < Q. \end{cases} \qquad (34.42)$$

Выражение (34.42) показывает, что минимальная скорость электрона (т. е. скорость, начиная с которой электрон способен испускать фононы) равна скорости звука в кристалле

$$v_{\min} = \frac{\hbar k_{\min}}{m^*} = \frac{\hbar Q}{2m^*} = c_a, \qquad (34.43)$$

поскольку $D(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ обращается в нуль только при $k \geqslant k_{\min}$. Это условие совпадает с условием, определяющим порог излучения Черенкова в кристалле, через который проходят быстрые электроны. Из (34.43) следует, что пороговое значение энергии электрона равно

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2 k_{\min}^2}{2m^*} = \frac{1}{2} m^* c_a^2.$$

При $c_a = 5 \cdot 10^5$ см/с, $m^* \approx 10^{-27}$ г, $E_{\min} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-16}$ эрг $\approx$ $\approx 10^{-4}$ эВ.

Поскольку вероятность спонтанного перехода (34.42) из состояния $|\mathbf{k}; 0\rangle$ (при $2k \geqslant Q$) отлична от нуля, это состояние не является стационарным. Его время жизни $T_{\mathbf{k}}$, т. е. время, необходимое для испускания фонона, связано с $w_{\mathbf{k}}^{(+)}$ простым соотношением

$$T_{\mathbf{k}} = \hbar / w_{\mathbf{k}}^{(+)}.$$

Энергия состояния $|\mathbf{k}; 0\rangle$ при $2k \geqslant Q$ определена с неточностью

$$\Delta E = \hbar / T_{\mathbf{k}} = \hbar w_{\mathbf{k}}^{(+)}.$$

Эту неточность можно формально включить в выражение для энергии $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}$, добавив мнимый член $\frac{i}{2}\hbar w_{\mathbf{k}}^{+}$.

Какова бы ни была скорость электрона, он может поглощать реальные фононы. Поглощение и испускание фононов изменяет движение электрона: изменение волнового вектора $\mathbf{k}$ вдоль направления его первоначального движения приводит к изменению потока электронов, а следовательно, и сопротивления при прохождении тока. Поэтому для вычисления удельного сопротивления металла или полупроводника необходимо определить скорость изменения среднего значения вектора $\mathbf{k}$ вдоль направления его первоначального движения

$$\frac{k}{\tau_k} \equiv -\frac{dk}{dt} = -\sum_{\mathbf{q}} \mu q \left(w_{\mathbf{kq}}^{(+)} + w_{\mathbf{kq}}^{(-)}\right), \qquad (34.44)$$

où μ est le cosinus de l'angle entre k et q. Ici $\frac{1}{\tau_k}$ représente la fréquence des collisions entre l'électron et les phonons. Le paramètre τ_k s'appelle *temps de relaxation de l'impulsion ou temps de transport intercollisionnel.*

Dans les métaux (et même dans certains semi-conducteurs) l'énergie des électrons est nettement supérieure à l'énergie des phonons $\hbar\omega_q$. C'est pourquoi on peut poser

$$D(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \approx D_-(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \approx \frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu). \tag{34.45}$$

Dans cette approximation on tient compte seulement des interactions élastiques entre électrons et phonons. Pour des températures sensiblement supérieures à la température de Debye, le produit $\nu_q\hbar\omega_q$ est égal à l'énergie thermique Θ du $q^{\text{ième}}$ mode de vibration phononique. Compte tenu de l'approximation (34.45)

$$w_{\mathbf{kq}}^{(+)} \approx w_{\mathbf{kq}}^{(-)} \approx \frac{\pi\sigma^2\Theta}{MN\hbar c_a^2}\,\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right].$$

Substituons ces valeurs dans (34.44):

$$\frac{1}{\tau_k} = -\frac{2\pi\sigma^2\Theta}{kMN\hbar c_a^2}\sum_{\mathbf{q}}{}' q\mu\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right].$$

Passons de la sommation sur q à l'intégration:

$$\frac{1}{\tau_k} = -\frac{v\sigma^2\Theta}{2\pi kM\hbar c_a^2}\int_{-1}^{+1}\mu\,d\mu\int_0^{q_m} q^3\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right]dq = \frac{mv\sigma^2 k\Theta}{\pi\hbar^3 Mc_a^2}, \tag{34.46}$$

où v est le volume de la maille élémentaire.

Pour des températures élevées, la résistance dépend de l'énergie de l'électron et est une fonction linéaire de la température.

Pour des basses températures

$$w_{k,q}^{(+)} + w_{k,q}^{(-)} = \frac{\pi\sigma^2}{MNc_a}(\nu_q + 1/2)\,q\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right], \tag{34.47}$$

où

$$\nu_q = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{\Theta}\right) - 1\right]^{-1}, \quad \omega_q = qc_a.$$

Substituant (34.47) dans (34.44) on obtient

$$\frac{1}{\tau_k} = -\frac{\pi\sigma^2}{kMNc_a}\sum_{\mathbf{q}}{}'\mu q^2(\nu_q + 1/2)\,\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(q^2 + 2kq\mu)\right] =$$

$$= \frac{vm\sigma^2}{\pi M\hbar^2 c_a}\left(\frac{4}{5}k^2 + \frac{\Theta^5}{4\hbar^5 c_a^5}\int_0^{\infty}\frac{x^4\,dx}{e^x - 1}\right). \tag{34.48}$$

Ainsi à basse température la résistance augmente comme la cinquième puissance de la température.

34.3. Interaction de l'électron avec la déformation du réseau dans le cas des liaisons fortes. Les résultats obtenus dans les sections précédentes de ce paragraphe étaient basés sur l'utilisation de la théorie des perturbations. On peut se demander cependant s'il n'existe pas des cristaux dont les modules d'élasticité sont petits et la masse effective électronique grande, présentant une forte interaction entre électron de conduction et vibrations acoustiques longitudinales. Cette interaction conduirait à une déformation locale du réseau suffisante pour constituer un puits de potentiel profond : le mouvement de l'électron deviendrait stationnaire et présenterait des niveaux d'énergie discrets. Dans ce cas la translation de l'électron dans le cristal s'accompagnerait du déplacement d'une déformation locale (d'un grand nombre de phonons vitruels) et la masse de l'électron relative à cette translation serait sensiblement augmentée.

Pour étudier cette question, utilisons la méthode variationnelle et l'approximation adiabatique. Pour que cette approximation soit valable, il faut que l'énergie cinétique des atomes du réseau soit très inférieure à l'énergie cinétique du mouvement électronique. Dans ce cas le mouvement des atomes peut être considéré comme classique (le mouvement des électrons est quantique). Pour simplifier étudions l'état électronique de plus basse énergie, en négligeant la translation à travers le cristal. Le cristal optiquement isotrope sera assimilé à un milieu continu.

L'interaction de l'électron avec les vibrations acoustiques longitudinales est caractérisée par l'énergie potentielle (potentiel de contrainte (34.13))

$$w(\mathbf{r}) = -\sigma\rho(\mathbf{r}), \tag{34.49}$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la variation relative de volume (34.5), $\mathbf{r}$ est la coordonnée de l'électron. Négligeons l'énergie cinétique du réseau. A l'ordre zéro de la théorie adiabatique des perturbations, on peut écrire l'énergie du système (électron + réseau) sous la forme intégrale

$$E\{\varphi, \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi)^2 - \sigma\psi^2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\mathbf{r})\right] d^3r, \tag{34.50}$$

où m^* est la masse effective de l'électron, β la constante d'élasticité, $\psi(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde réelle des électrons vérifiant la condition de normalisation

$$\int \psi^2(\mathbf{r})\, d^3r = 1. \tag{34.51}$$

Le premier terme de (34.50) caractérise l'énergie cinétique de l'électron, le deuxième son interaction avec la déformation du réseau et le troisième l'énergie de déformation élastique.

Pour une déformation $\rho(\mathbf{r})$ fixée, la condition de minimum de la fonction (34.50) par rapport à $\psi(\mathbf{r})$ compte tenu de la condition supplémentaire (34.51) conduit à l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2-\sigma\rho(\mathbf{r})-E(\rho)\right]\psi(\mathbf{r})=0.$$

Soit $\psi_0(\mathbf{r})$ la solution de cette équation correspondant à l'état de plus basse énergie, pour ρ fixé. En portant cette fonction dans (34.50), nous obtenons l'énergie potentielle adiabatique

$$E\{\rho\}=\int\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi_0)^2-\sigma\psi_0^2(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})+\frac{1}{2}\beta\rho^2(\mathbf{r})\right]d^3r.$$

La condition de minimum de cette fonction détermine la déformation $\rho(\mathbf{r})$.

Pour trouver le minimum absolu de (34.50) on peut varier d'abord $\rho(\mathbf{r})$, puis ensuite $\psi(\mathbf{r})$. Si l'on fait varier ρ on obtient le résultat

$$\rho(\mathbf{r})=\frac{\sigma}{\beta}\psi^2(\mathbf{r}). \tag{34.52}$$

Substituant (34.52) dans (34.50) nous obtenons une intégrale qui ne dépend que de $\psi(\mathbf{r})$:

$$E\{\psi\}=\int\left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla\psi(\mathbf{r}))^2-\frac{\sigma^2}{2\beta}\psi^4(\mathbf{r})\right]d^3r. \tag{34.53}$$

Pour minimiser cette expression il convient d'utiliser la fonction d'essai

$$\psi(\mathbf{r})=\left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^{3/2}\exp\left[-\pi\left(\frac{\mu r}{a}\right)^2\right], \tag{34.54}$$

vérifiant la condition de normalisation (34.51). Ici μ est un paramètre de variation positif sans dimension, a la constante du réseau. Substituant (34.54) dans (34.53) nous trouvons

$$E(\mu)=\frac{3\pi\hbar^2}{2m^*a^2}\mu^2-\frac{\sigma^2}{2\beta a^3}\mu^3. \tag{34.55}$$

Ici le premier terme définit l'énergie cinétique due à la localisation et le deuxième l'énergie potentielle du système.

Pour les valeurs $\mu_1=0$ et $\mu_2=2\pi\hbar^2\beta a/m^*\sigma^2$, la fonction $E(\mu)$ atteint respectivement les valeurs extrémales $E_1=0$ et $E_2=$ $=2\pi^3\hbar^6\beta^2/m^*\sigma^4$. Lorsque $\mu>1{,}5\,\mu_2$, la fonction $E(\mu)$ devient négative (fig. 43). La théorie simplifiée développée plus haut n'est valable que lorsque $\mu<1$. Lorsque μ augmente, le rayon de localisation de la déformation diminue. La méthode de la masse électronique effective n'est plus applicable; la déformation du réseau n'est plus une fonction faiblement variable des coordonnées; l'énergie potentielle (34.49) caractérisant l'interaction de l'électron et de la déformation varie [119].

Tant que le rayon de localisation de la déformation est nettement supérieur à la constante du réseau, la densité du cristal et sa polarisabilité augmentent. Mais lorsque ce rayon de la déformation et le rayon de localisation de l'état électronique deviennent comparables à la constante du réseau, leur diminution n'entraîne qu'un accroissement de l'énergie. Pour la courbe pointillée *1* de la figure 43, l'énergie $E(\mu)$ augmente à partir de valeurs négatives. L'état localisé sera donc énergétiquement plus favorable que l'état délocalisé ($\mu = 0$). Par contre si $E(\mu)$ augmente à partir de valeurs po-

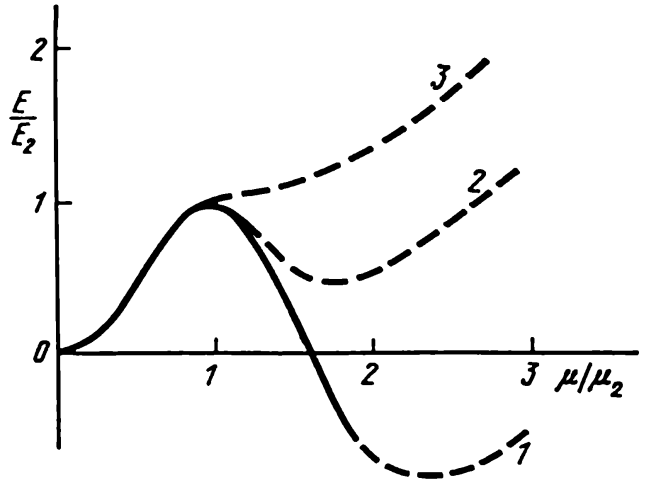


Fig. 43. Energie adiabatique de l'électron dans un cristal homopolaire en fonction du paramètre de localisation.

sitives comme sur la courbe pointillée *2* de la figure 43, l'état localisé sera métastable. Dans ces deux cas cependant les états localisés sont séparés de l'état délocalisé par une haute barrière de potentiel.

Enfin, pour certains paramètres du cristal, la courbe $E(\mu)$ peut ne pas présenter de minimum lorsque μ augmente (courbe pointillée *3* de la figure 43). Dans ce cas l'état stable sera l'état dans lequel l'électron est délocalisé ($\mu = 0$). Dans la section suivante du paragraphe 34 nous étudierons qualitativement les conditions de localisation de l'électron sans tenir compte de l'approximation adiabatique et sans assimiler le cristal à un milieu continu.

Ici nous avons considéré seulement l'état de plus basse énergie en supposant que l'électron et la déformation locale associée ne se déplaçaient pas dans le cristal. En réalité l'électron se déplace avec la déformation, par conséquent la masse effective relative à ce mouvement est très grande.

Dans la section suivante nous discutons cette question plus en détail.

34.4 *. Masse effective d'un électron interagissant fortement avec une déformation du réseau. Dans la section 34.3 nous avons considéré le cas d'un électron fortement lié à la déformation du réseau dans l'approximation adiabatique et en supposant le milieu continu. Nous avons montré que, dans certaines conditions, l'électron pouvait former avec une déformation locale profonde de faible rayon un état stable. L'étude que nous avons faite présente toute une série d'insuffisances : 1) on ne peut considérer les états d'un électron de faible rayon dans un modèle continu du cristal ; 2) nous avons supposé que l'approximation adiabatique était valable ; 3) nous n'avons pas tenu compte du mouvement de translation de l'électron accompagné de sa déformation qu'implique la symétrie translationnelle du cristal.

Pour définir la masse effective de cet électron, il suffit d'étudier la variation de l'énergie de l'électron en fonction de l'impulsion résultante de l'électron « habillé ». Dans ce qui suit, conformément à l'article de Toyozawa [120] nous essaierons de nous abstraire des limitations imposées plus haut. Naturellement les résultats seront obtenus aux prix d'autres simplifications. Soit un cristal cubique. Pour décrire les états monoélectroniques nous utiliserons l'approximation des électrons fortement liés (voir § 20.3). Dans ce cas l'opérateur énergie des électrons (que l'on évalue à partir de l'énergie $\varepsilon_\alpha - w_0$), compte tenu des interactions entre atomes voisins s'écrit :

$$H_{\text{el}} = -w_a \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}}{}^{\sim} a^+_{\mathbf{n}+\mathbf{m}} a_{\mathbf{n}}, \tag{34.56}$$

w_0 et w_a sont les éléments matriciels (20.16) ; le signe « $\sim$ » au-dessus de la somme montre que la sommation sur $\mathbf{m}$ est effectuée sur les nœuds du réseau voisins de $\mathbf{n}$.

Procédons dans (34.56) à la transformation canonique

$$a_{\mathbf{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{kn}); \tag{34.57}$$

nous nous apercevons que les états électroniques de vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ présentent une énergie égale à

$$E_0(\mathbf{k}) = -w_a \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{km}} = -2w_a(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \tag{34.58}$$

qui est plus grande que l'énergie $\varepsilon_\alpha - w_0$.

Pour un cristal cubique simple, lorsque ka est petit (34.58) devient

$$E_0(\mathbf{k}) = -6w_a + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} + \ldots,$$

où m^* est la masse effective de l'électron de la bande de conduction. Cette masse est reliée au paramètre w_a par la relation

$$w_a = \hbar^2/(2m^*a^2). \tag{34.58a}$$

L'opérateur énergie des vibrations acoustiques longitudinales du réseau est de la forme

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar c_a \mid \mathbf{q} \mid b_{\mathbf{q}}^{+} b_{\mathbf{q}}, \tag{34.59}$$

où c_a est la vitesse de l'onde sonore interagissant avec l'électron. Enfin l'opérateur énergie d'interaction de l'électron avec la branche acoustique longitudinale peut s'écrire (voir (34.18))

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n},\mathbf{q}} F_a(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^{+}) a_{\mathbf{n}}^{+} a_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}}, \tag{34.60}$$

où

$$F_a(\mathbf{q}) \equiv -i\sigma \sqrt{\frac{\hbar \mid \mathbf{q} \mid}{2Mc_a}} = -F_a^{*}(\mathbf{q}), \tag{34.61}$$

M étant la masse de l'atome. σ un paramètre caractérisant la grandeur de l'interaction.

Cherchons, par une méthode variationnelle, l'état d'énergie la plus basse correspondant à l'opérateur énergie totale

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}} \tag{34.62}$$

défini pour chaque valeur du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Utilisons pour cela une fonction d'essai du type*)

$$\mid \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} S_{\mathbf{k}}(\mathbf{n}) a_{\mathbf{n}}^{+} \mid 0 \rangle, \tag{34.63}$$

où $\mid 0 \rangle$ est l'état sans électron ni phonon

$$S_{\mathbf{k}}(\mathbf{n}) \equiv \exp\left[\sum_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{q}, \mathbf{n}) b_{\mathbf{q}} - \text{h.c.}\right] \tag{34.64}$$

$$\beta_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{n}) \equiv f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}}, \quad S_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{n}) = S_{\mathbf{k}}^{+}(\mathbf{n}). \tag{34.65}$$

La fonction $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ reste à définir à partir de la condition de minimum de la fonction

$$J\{f_{\mathbf{k}}\} = \langle \psi_{\mathbf{k}} \mid H \mid \psi_{\mathbf{k}} \rangle. \tag{34.66}$$

*) Cette fonction (34.63) est la plus simple. On pourrait prendre un e fonction d'essai plus générale

$$\mid \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} S_{\mathbf{k}}(\mathbf{n}) \sum_{\mathbf{m}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) a_{\mathbf{n}+\mathbf{m}}^{+} \mid 0 \rangle, \tag{34.63a}$$

où $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})$ est une fonction à définir, vérifiant la condition $\sum_{\mathbf{m}} \mid \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) \mid^2 = 1$ et caractérisant la répartition électronique autour du nœud $\mathbf{n}$. L'approximation utilisée $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) = \delta_{0,\mathbf{m}}$ est valable seulement pour des états électroniques de faible rayon. Malheureusement on n'a pas encore réussi à faire le calcul avec la fonction (34.63a).

L'opérateur $S_{\mathbf{k}}(\mathbf{n})$ caractérise la déformation du réseau autour du nœud $\mathbf{n}$, c'est-à-dire le déplacement de la position d'équilibre autour de laquelle s'effectuent les oscillations des coordonnées normales. On s'en aperçoit facilement si l'on remarque que

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{n})\, b_{\mathbf{q}} S_{\mathbf{k}}(\mathbf{n}) &= b_{\mathbf{q}} - \beta_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \mathbf{n}), \\ S_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{n})\, b_{\mathbf{q}}^{+} S_{\mathbf{k}}(\mathbf{n}) &= b_{\mathbf{q}}^{+} - \beta_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{q}, \mathbf{n}). \end{aligned} \tag{34.67}$$

Si nous utilisons l'identité (voir compléments mathématiques D — formule (D.12))

$$\langle 0 \mid \exp(\alpha b_{\mathbf{q}}^{+} - \alpha^{*} b_{\mathbf{q}}) \exp(\gamma^{*} b_{\mathbf{q}} - \gamma b_{\mathbf{q}}^{+}) \mid 0 \rangle = \exp\left[\alpha^{*}\gamma - \frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\gamma|^2)\right],$$

ainsi que les expressions (34.67) et (34.65) nous obtenons la fonction (34.66) sous la forme suivante :

$$J\{f_{\mathbf{k}}\} = -w_a \sum_{\mathbf{m}}{}^{\sim} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{m} - \zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})] + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\, |\mathbf{q}|\, c_a\, |f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})|^2 + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} F_a(\mathbf{q})\,[f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) - f_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{q})]. \tag{34.68}$$

Dans cette expression $\sum_{\mathbf{m}}{}^{\sim}$ représente la sommation sur tous les vecteurs $\mathbf{m}$ reliant un nœud quelconque à ses plus proches voisins. En particulier pour un réseau cubique simple

$$\mathbf{m} = \{\pm a, 0, 0\}, \quad \{0, \pm a, 0\} \quad \{0, 0, \pm a\}. \tag{34.68a}$$

La fonction inconnue $\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})$ est définie par l'expression

$$\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) = 2 \sum_{\mathbf{q}} \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{m}\right) |f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})|^2, \tag{34.69}$$

pour des cristaux centrosymétriques.

Minimisons la fonction (34.68) par rapport à $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$. Nous obtenons

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = F_a(\mathbf{q})\,[\sqrt{N}\,\Xi(\mathbf{k}, \mathbf{q})]^{-1}, \tag{34.70}$$

où

$$\Xi(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \hbar c_a\, |\mathbf{q}| + 2w_a \sum_{\mathbf{m}}{}^{\sim} e^{-\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})} \sin^2\left[\left(\mathbf{k} - \frac{1}{2}\mathbf{q}\right)\mathbf{m}\right]. \tag{34.71}$$

Substituons la valeur (34.70) dans (34.69) et (34.68):

$$\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|F_a(\mathbf{q})|^2}{(\Xi(\mathbf{k}, \mathbf{q}))^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{qm}\right), \tag{34.72}$$

$$E(\mathbf{k}) = -w_a \sum_{\mathbf{m}}^{\sim} [1 + \zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})] \exp\{i\mathbf{km} - \zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})\} - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|F_a(\mathbf{q})|^2}{\Xi(\mathbf{k}, \mathbf{q})}. \tag{34.73}$$

Dans le cas limite des liaisons électron-phonon faibles on peut poser dans (34.71) $\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) \approx 0$, alors

$$\Xi_0(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \approx \hbar c_a |\mathbf{q}| - E_0(\mathbf{k}) + E_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}), \tag{34.74}$$

où

$$E_0(\mathbf{k}) = -w_a \sum_{\mathbf{m}}^{\sim} \exp(i\mathbf{km}) \tag{34.75}$$

est l'énergie de l'électron de conduction libre (voir (34.58)).

Substituant la valeur (34.74) et $\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) = 0$ dans (34.73) nous obtenons l'énergie de l'électron en interaction avec les phonons

$$E(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|F_a(\mathbf{q})|^2}{E_0(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - E_0(\mathbf{k}) + \hbar c_a |\mathbf{q}|}. \tag{34.76}$$

Cette expression est exactement la même que celle que nous avons déjà obtenue (34.31) au deuxième ordre de la théorie des perturbations.

Dans le cas limite d'une liaison hypothétique très forte $\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}) \gg 1$ $\Xi_\infty(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \approx \hbar c_a |\mathbf{q}|$ et l'énergie de l'électron, conformément à (34.73), est égale à

$$E_\infty(\mathbf{k}) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|F_a(\mathbf{q})|^2}{\Xi_\infty(\mathbf{k}, \mathbf{q})} = -\frac{\sigma^2}{2Mc_a^2}. \tag{34.77}$$

Dans le cas d'une liaison de type intermédiaire, les fonctions $\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})$ sont définies par le système d'équations (34.72) dont le nombre est égal au nombre des plus proches voisins figurant dans la somme sur $\mathbf{m}$. Pour une valeur de $\mathbf{k}$ fixée, dans un réseau cubique simple, tous les $\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{m})$ sont identiques et (34.72) se réduit à une seule équation transcendante. Considérons cette équation lorsque $\mathbf{k} = 0$. Posons $\zeta_0(\mathbf{m}) \equiv \zeta$. Si l'on décrit la branche acoustique longitudinale dans l'approximation de Debye $\sin(\mathbf{qm}) \approx \mathbf{qm}$, (34.71) devient

$$\Xi(0, \mathbf{q}) \approx \hbar c_a |\mathbf{q}| + w_a a^2 \mathbf{q}^2 e^{2-\zeta}. \tag{34.78}$$

Substituant cette valeur dans (34.72), on obtient pour $\mathbf{k} = 0$

$$\zeta = \frac{1}{6N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{a^2\mathbf{q}^2 |F_a(\mathbf{q})|^2}{[\hbar c_a |\mathbf{q}| + w_a a^2 \mathbf{q}^2 e^{-\zeta}]^2}. \tag{34.79}$$

Passons de la sommation sur q à l'intégration par la transformation

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\ldots = 3\int_0^1 \ldots \xi^2 d\xi,$$

où $q = q_0\xi$, et q_0 est le vecteur d'onde maximal du phonon dans le modèle de Debye. (34.79) et (34.73) deviennent

$$\zeta = 3g\gamma e^{2\zeta}\int_0^1 \frac{\xi^3 d\xi}{[\xi+\gamma e^{\zeta}]^2}, \tag{34.80}$$

$$-\frac{E(0)}{6w_a} = (1+\zeta)\,e^{-\zeta} + 3g\gamma e^{\zeta}\int_0^1 \frac{\xi^2 d\xi}{\xi+\gamma e^{\zeta}}, \tag{34.81}$$

où

$$g = \frac{\sigma^2}{12w_a M c_a^2} = \frac{m^*\sigma^2}{6a\hbar^2\beta}, \tag{34.82}$$

$\beta = \frac{Mc_a^2}{a^3}$ est la constante d'élasticité du réseau ; σ le paramètre du potentiel de contrainte ;

$$\gamma = \hbar c_a q_0 \left(\frac{\hbar q_0^2}{2m^*}\right)^{-1} \tag{34.83}$$

représente le rapport de l'énergie maximale des phonons à l'énergie des électrons libres de même vecteur d'onde. Toyozawa [120] a appelé ce rapport *paramètre de non-adiabaticité* puisque la valeur $\gamma = 0$ correspond à l'approximation adiabatique d'ordre zéro.

En résolvant l'équation (34.80) on peut exprimer ζ en fonction du paramètre g caractérisant la force de liaison et du paramètre de non-adiabaticité γ. Puis, substituant la valeur trouvée pour ζ dans l'équation (34.81) on définit l'énergie de l'électron en fonction des mêmes paramètres. La solution analytique de ce problème est fort complexe, c'est pourquoi Toyozawa [120] a proposé de représenter paramétriquement g et E en fonction de ζ. Cette dépendance est illustrée par la figure 44,*a* dans le cas où $k = 0$ et $\gamma \ll 1$. Ces courbes permettent de construire la dépendance de l'énergie de l'électron en fonction du paramètre de liaison g (fig. 44,*b*).

On voit que, lorsque $\gamma \ll 1$, entre g_1 et g_2, à chaque valeur de g correspondent trois valeurs de la fonction ζ. C'est pourquoi la courbe représentant E en fonction de g présente une boucle au point d'intersection $g = g_c$. Les états stables d'énergie inférieure sont représentés par des traits gras.

Le nombre moyen de phonons virtuels entourant l'électron dans l'état (34.63) est défini par l'expression

$$\langle n\rangle = \langle\psi_{\mathbf{k}}|\sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{+}b_{\mathbf{q}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{q}} |f_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})|^2. \tag{34.84}$$

Comparant cette expression avec (34.69), on constate que le nombre de phonons virtuels est proportionnel à ζ. Lorsque le paramètre de liaison g est inférieur à g_c, la solution d'énergie minimale correspond aux faibles valeurs de ζ. Lorsque g est supérieur à g_c les états d'énergie minimale correspondent aux valeurs de ζ supérieures à $\zeta_c = 3/4\gamma$. Le passage des faibles aux grandes valeurs de ζ s'effectue par

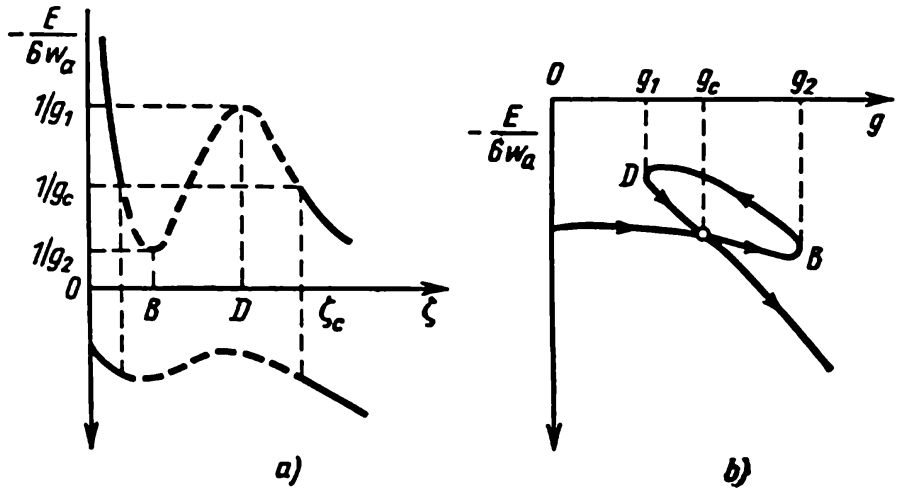


Fig. 44. Energie des électrons et nombre de phonons virtuels en fonction du paramètre g de liaison des électrons avec les phonons acoustiques longitudinaux.

saut (pour $\gamma \ll 1$). Cette discontinuité traduit le changement de caractère du mouvement de l'électron lorsqu'il se trouve soumis à des forces de faible rayon d'action dues au potentiel local de déformation.

Représentons approximativement l'énergie potentielle d'interaction de l'électron avec le potentiel de déformation par un puits de potentiel sphérique de rayon r_0 et de profondeur U_0. Ce n'est que pour $2m^* U_0 r_0^2 \hbar^{-2} \geqslant (\pi/2)^2$ (voir [5], § 36) que le mouvement de l'électron dans ce volume restreint est stationnaire et son énergie est négative. Si $\mathbf{k} \neq 0$ à ce mouvement vient se superposer un mouvement translatoire de quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$. Pour $2m^* U_0 r_0^2 \hbar^{-2} < (\pi/2)^2$ il n'y a pas d'états liés dans le puits de potentiel, et lorsque $k \neq 0$ l'électron effectue un mouvement de translation.

En se basant sur les calculs de Toyozawa [120] on peut donc tirer les conclusions suivantes. Si la valeur de g est inférieure à g_1, il y a un seul mouvement électronique possible avec une faible valeur de ζ, c'est-à-dire avec un petit nombre de phonons virtuels accompagnant l'électron dans son mouvement. Ce cas correspond à la courbe *3* de la figure 43.

Si la valeur de g est comprise dans l'intervalle $g_1 < g < g_c$, en plus de l'état stable avec ζ faible (délocalisé), il y a un état métastable d'énergie supérieure et qui présente une valeur de ζ élevée.

Cet état est « localisé ». Ce cas est représenté par la courbe *2* de la figure 43.

Enfin, si g est compris dans l'intervalle $g_c < g < g_2$, l'état de moindre énergie correspond aux grandes valeurs de ζ, c'est-à-dire à la « localisation » de l'électron. L'autre état délocalisé correspondant à une faible valeur de ζ est métastable. Les états à $g > g_2$ ne sont visiblement pas réalisés.

Lorsque le paramètre de non-adiabaticité γ augmente, une grande déformation locale se trouve entravée par l'énergie cinétique de mouvement des atomes. Puis pour des valeurs de $\gamma \gg 1$, la courbe

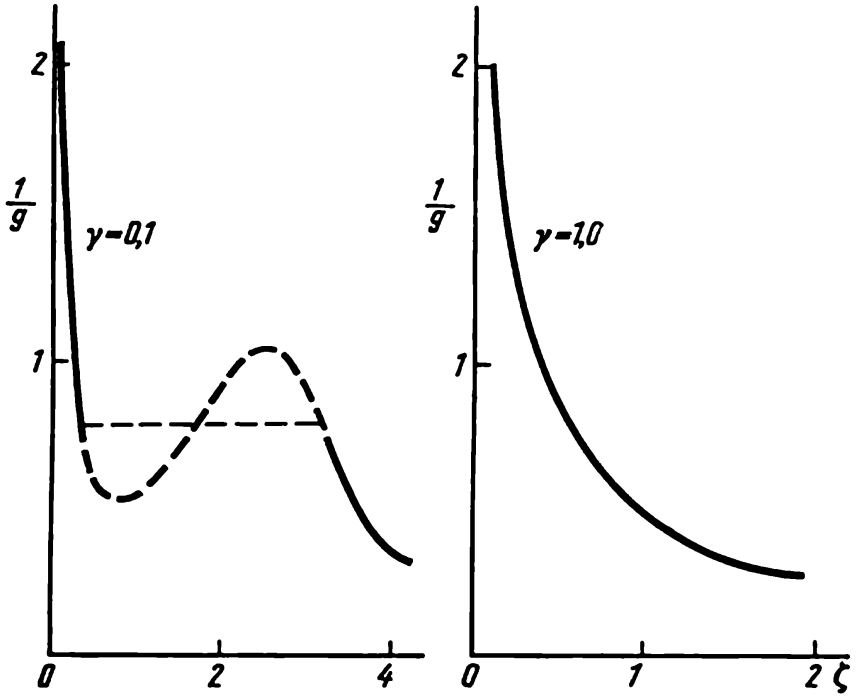


Fig. 45. Variation du nombre de phonons virtuels en fonction du paramètre g de liaison électron-phonon pour deux valeurs du paramètre de non-adiabaticité.

ζ en fonction de $1/g$ devient monotone (fig. 45). Par conséquent la structure discrète des états électroniques disparaît. Il n'y a pas dans ce cas de limite nette entre les états « localisés » et « délocalisés ».

La représentation graphique de $1/g$ en fonction de ζ (fig. 45) rappelle les isothermes de l'équation de Van der Waals, déterminant la pression d'un gaz réel en fonction de son volume. On peut formellement faire correspondre à la température le paramètre de non-adiabaticité γ, à la pression $1/g$ et au volume ζ.

Lorsque $\zeta_k \ll 1$ le nombre de phonons virtuels accompagnant l'électron est petit et, conformément à (34.73), la masse effective de l'électron interagissant avec les phonons diffère peu de la masse effective m^* de l'électron de conduction.

Lorsque $\zeta_{\mathbf{k}} \gg 1$ le nombre de phonons virtuels accompagnant l'électron est grand. Lorsque cette condition est réalisée, d'après (34.71) $\Xi(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \approx \hbar c_a |\mathbf{q}|$ et $\zeta_{\mathbf{k}}$ dépend peu de $\mathbf{k}$. (34.73) donne alors

$$E(\mathbf{k}) - E(0) = -w_a \zeta e^{-\zeta} \sum_{\mathbf{m}}^{\sim} (e^{i\mathbf{km}} - 1) \approx \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M^*}, \qquad (34.85)$$

où

$$M^* = m^* \zeta^{-1} e^{\zeta} \gg m^*.$$

Pour $g > g_c$, la valeur de $\zeta \geqslant 1/\gamma$. C'est pourquoi, lorsque $\gamma = 0{,}1$ et $g > g_c$ la masse M^* est plus de mille fois supérieure à la masse de l'électron de conduction libre. Dans ce cas l'électron est pratiquement immobile, il est « *autolocalisé* ».

Conformément à (34.83) pour obtenir de grandes valeurs de g, il faut une faible largeur de bande énergétique de l'électron libre (une grande valeur de m^*), une faible valeur de la constante d'élasticité β du cristal et un grand paramètre σ (ce paramètre caractérise la liaison de l'électron et de la déformation du réseau). Evidemment ces conditions sont souvent réalisées pour les trous et rarement pour les électrons.

Parfois les états libres et localisés de l'électron (du trou) coexistent. L'un est stable, l'autre métastable ; ils peuvent échanger leur rôle lorsque les paramètres du cristal varient. L'étude de ces possibilités est très importante pour expliquer les propriétés optiques des cristaux, et aussi d'autres propriétés liées aux variations du mouvement des électrons (ou des trous).

34.5. Electron localisé au voisinage d'un défaut dans un cristal covalent. Les cristaux réels renferment habituellement des impuretés atomiques et des défauts du réseau cristallin. Ces défauts d'un cristal covalent peuvent constituer des centres de localisation de l'électron. Etudions comment une déformation du réseau, conditionnée par l'interaction des électrons avec les vibrations acoustiques longitudinales, agit sur la localisation.

L'état d'un électron localisé au voisinage d'un défaut d'un cristal covalent a été étudié par Deigen [121] en tenant compte de son interaction avec les vibrations acoustiques longitudinales. Nous développons ici une théorie plus simple, fondée sur l'approximation adiabatique et sur le modèle continu du cristal.

Supposons que le cristal présente un défaut localisé, agissant fortement sur l'électron. Cette interaction sera décrite par l'énergie potentielle $U(\mathbf{r})$. L'énergie du système : cristal et électron dans l'état de fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et entrant en interaction avec la

déformation relative $\rho(\mathbf{r})$, est donnée par l'intégrale

$$E\{\psi, \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla \psi(\mathbf{r}))^2 - \sigma\rho(\mathbf{r})\psi^2(\mathbf{r}) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi^2(\mathbf{r})\right] d^3r. \quad (34.86)$$

Cette énergie dépend des fonctions $\psi(\mathbf{r})$ et $\rho(\mathbf{r})$. Le minimum absolu de cette énergie (34.86) détermine l'état stationnaire de l'électron $\psi(\mathbf{r})$ et la déformation $\rho(\mathbf{r})$ correspondante.

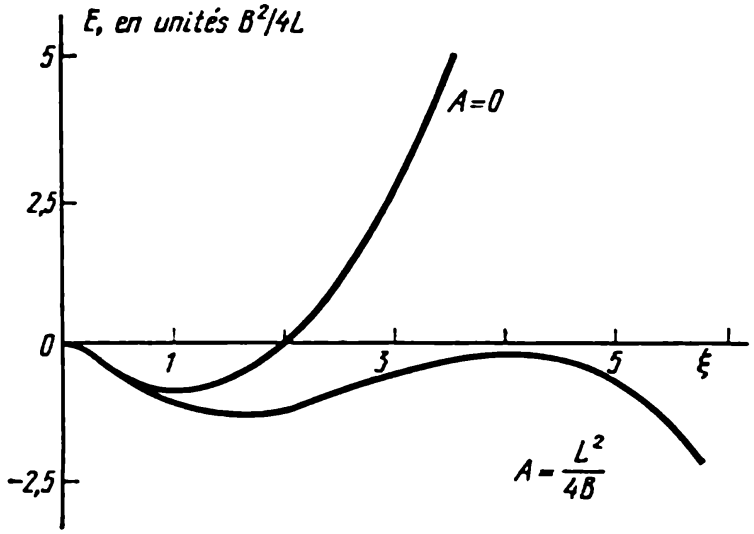


Fig. 46. Energie de localisation d'un électron au voisinage d'un défaut dans un cristal covalent.

Dans un état à $\psi(\mathbf{r})$ fixé, la variation de (34.86) par rapport à une variation de $\rho(\mathbf{r})$ donne

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\sigma}{\beta}\psi^2(\mathbf{r}). \quad (34.87)$$

La substitution de (34.87) dans (34.86) transforme $E\{\psi, \rho\}$ en une fonction de $\psi(\mathbf{r})$ seulement :

$$E\{\psi\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla \psi)^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta}\psi^4(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi^2(\mathbf{r})\right] d^3r. \quad (34.88)$$

Supposons, pour fixer les idées, que l'énergie potentielle a une forme coulombienne

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{\varepsilon r}, \quad (34.89)$$

où Ze est la charge effective du centre local, ε est la permittivité du cristal. Dans ce cas on trouve facilement le minimum de la fonction (34.88) par une méthode variationnelle directe. Pour simplifier,

nous supposerons que la fonction d'essai

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^{3/2} \exp\left[-\pi\left(\frac{\mu r}{a}\right)^2\right] \tag{34.90}$$

dépend seulement d'un paramètre μ. (34.88) devient

$$E(\mu) = L\mu^2 - A\mu^3 - B\mu, \tag{34.91}$$

où

$$L = \frac{3\pi\hbar^2}{2m^*a^2}, \quad A = \frac{\sigma^2}{2\beta a^2}, \quad B = \frac{Ze^2\sqrt{2}}{\varepsilon}. \tag{34.92}$$

On a représenté les variations de la fonction (34.91) en unités $B^2/4L$ en fonction de $\xi = 2L\mu/B$ sur la figure 46. La courbe correspondant à $A = 0$ ne tient pas compte de la déformation locale du cristal due à l'interaction de l'électron avec les vibrations acoustiques. La deuxième courbe correspond à la valeur $A = L^2/4B$.

Naturellement les calculs que nous venons d'effectuer sont valables seulement lorsque $\mu \leqslant 0{,}1$ (ce qui correspond à $\xi \leqslant 0{,}2L/B$). Cette condition indique la limite de validité du modèle continu et de l'expression (34.89).

§ 35. Interaction électron-phonon dans les cristaux ioniques

Lorsque nous avons étudié les vibrations acoustiques des cristaux ioniques (chap. III) nous avons remarqué que ces vibrations ne diffèrent pas de celles que l'on observe pour un cristal covalent. Donc dans les cristaux ioniques, l'interaction des électrons avec les vibrations acoustiques est décrite également par le potentiel de déformation. Cette interaction est donnée par l'opérateur (34.18) dans lequel n'interviennent que les phonons longitudinaux.

L'interaction des électrons avec les phonons optiques est au contraire très différente pour les cristaux ioniques et pour les cristaux covalents. En effet, les vibrations optiques dans les cristaux ioniques sont liées à un déplacement relatif des charges électriques du cristal, c'est-à-dire à la polarisabilité. L'interaction de l'électron avec les vibrations optiques transversales joue un rôle surtout lors des transitions quantiques de l'électron. L'interaction avec les vibrations optiques longitudinales des cristaux ioniques apparaît aussi dès que l'on étudie les états stationnaires de l'électron. C'est ce dernier type d'interaction que nous allons étudier dans ce paragraphe.

Les électrons entrent en interaction avec les phonons optiques longitudinaux par l'intermédiaire du champ électrique de polarisation qu'ils créent. Cette interaction se manifeste à de grandes distances.

Dans ce paragraphe nous décrirons les interactions quasi classiques des électrons avec le déplacement statique (polarisatoire) des ions à partir de leur position d'équilibre. Supposons que le mouvement de l'électron reste localisé à un petit domaine du cristal (dans quels cas cette supposition sera valable, nous le verrons plus bas). Le champ coulombien moyen créé par l'électron induit une polarisation locale du cristal. A son tour le champ électrique de polarisation agit fortement sur l'électron.

Les interactions non inertielles de l'électron (c'est-à-dire non liées au mouvement de l'électron) avec les ions du cristal sont comprises dans la définition du champ cristallin périodique moyen caractérisant les états monoélectroniques de la quasi-particule-électron. C'est pourquoi lorsque l'on veut étudier l'action de la polarisation locale du cristal il convient de ne tenir compte que de la partie inertielle de l'interaction qui n'arrive pas à suivre le mouvement rapide de l'électron *).

La partie inertielle de la polarisation est déterminée par le déplacement des ions de leurs positions d'équilibre augmenté de la partie de leur polarisation ionique interne liée au déplacement des ions.

Le moment dipolaire de l'unité de volume du cristal isotrope $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, dû à la polarisation inertielle, est défini par la différence

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}) - \mathbf{P}_\infty(\mathbf{r}),$$

où

$$\underset{\sim}{\mathbf{P}}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi\varepsilon_0}\mathbf{D}$$

et

$$\mathbf{P}_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi\varepsilon_\infty}\mathbf{D}$$

sont respectivement les moments dipolaires spécifiques statique et de haute fréquence; ε_0 est la permittivité statique; ε_∞ est la permittivité dans un domaine de fréquence supérieure à la fréquence vibratoire des ions, mais inférieure à la fréquence vibratoire des électrons appartenant aux ions. Ainsi

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}(\mathbf{r})/4\pi\tilde{\varepsilon}. \tag{35.1}$$

où

$$\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \tag{35.2}$$

*) Il faut noter cependant l'absence de définition générale de l'interaction électron-phonon. Il convient de définir dans chaque cas quelle partie de l'interaction vraie doit être incluse dans la définition de la quasi-particule correspondante: électron, trou ou phonon.

est un paramètre important caractérisant l'interaction des électrons avec les vibrations ioniques longitudinales de grande longueur d'onde. Dans le tableau 11 sont indiquées des valeurs possibles de $1/\tilde{\varepsilon}$ ainsi que les valeurs ε_0, ε_∞ et m^*/m correspondantes (ce rapport représente le rapport de la masse effective de l'électron à la masse de l'électron libre).

La polarisation inertielle (35.1) crée un champ électrique scalaire dans le cristal. L'énergie de l'électron dans ce champ est

$$e\varphi(r) = -e\int \frac{\operatorname{div}\mathbf{P}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d^3r', \quad e>0. \tag{35.3}$$

L'énergie potentielle de la polarisation inertielle du cristal est

$$U = \frac{1}{2}\int \mathbf{D}(\mathbf{r})\,\mathbf{P}(\mathbf{r})\,d^3r = 2\pi\tilde{\varepsilon}\int \mathbf{P}^2(\mathbf{r})\,d^3r. \tag{35.4}$$

Si la polarisation inertielle est localisée, l'énergie potentielle (35.3) se présente sous la forme d'un « puits ». Dans un puits suffisamment profond, l'électron peut être autolocalisé. Son énergie est discrète et son champ moyen contribue à la polarisation du réseau. Cet état autolocalisé de l'électron est appelé « polaron ». L'idée de l'autolocalisation de l'électron dans un cristal ionique fut d'abord exprimée par Landau [122], puis intensivement élaborée par Pekar [123], Tiablikov [124, 125] et d'autres [126 à 128].

Tableau 11

Permittivité et masse effective des électrons dans les cristaux ioniques

	Cu_2O	NaI	KCl	NaCl	PbS	KBr	KI	NaBr	PbCl
ε_0	9	6,6	4,78	5,8	17,9	4,81	5,2	6,39	5,2
ε_∞	4	2,91	2,17	2,3	2,51	2,36	2,65	2,6	2,18
$1/\tilde{\varepsilon}$	0,139	0,192	0,25	0,257	0,3	0,22	0,19	0,23	0,26
m^*/m	1,81	3,25	1,85	2,78	0,46	1,87	2,11	2,96	1,78

Pour que l'état polaronique soit stable, il est nécessaire que l'énergie de liaison de l'électron dans le puits de potentiel soit supérieure à l'énergie d'agitation thermique moyenne des ions du cristal. Dans certains cas le puits de potentiel ainsi formé n'est pas assez profond pour constituer des états stationnaires, toutefois dans ce cas également l'électron lent se déplace dans le cristal accompagné d'un champ de polarisation.

Un modèle grossier permettant d'évaluer le rayon du polaron et l'énergie de liaison de l'électron a été proposé par Fröhlich. D'après ce modèle, un électron dans l'état lié $1s$ se trouve avec une égale pro-

babilité à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0. L'énergie potentielle de l'électron de charge e, placé dans un milieu de permittivité $\tilde{\varepsilon}$ est égale à $-e^2/\tilde{\varepsilon}r_0$. Son énergie cinétique (dans l'approximation de la masse effective) est $\hbar^2k^2/2m^*$. Sachant que $k = 1/r_0$, l'énergie totale est

$$E(r_0) = \hbar^2/(2m^*r_0^2) - e^2/\tilde{\varepsilon}r_0.$$

La valeur de r_0 donnant à E_0 sa valeur minimale est égale à $r_0 = \hbar^2\tilde{\varepsilon}/m^*e^2$. Il lui correspond l'énergie

$$E_0 = -m^*e^4/(2\hbar^2\tilde{\varepsilon}^2). \tag{35.5}$$

35.1. Théorie adiabatique des interactions entre électrons et phonons optiques. En utilisant le principe variationnel, Pekar [123] développa une théorie bien plus complète des interactions fortes des électrons dans un diélectrique ionique isotrope. Le cristal est considéré comme un milieu continu, caractérisé par le vecteur polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. On ne tient pas compte de l'énergie cinétique des ions (approximation adiabatique).

D'après Pekar [123], il convient d'écrire l'énergie de l'électron comme une somme de trois termes

$$E\{\psi, \mathbf{P}\} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\right) \psi(\mathbf{r})\, d^3r + \\ + 2\pi\tilde{\varepsilon} \int \mathbf{P}^2(\mathbf{r})\, d^3r - \int \mathbf{P}(\mathbf{r})\, \mathbf{D}(\mathbf{r})\, d^3r, \tag{35.6}$$

où

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = e \int |\psi(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|^3}\, d^3r_1 \tag{35.7}$$

est le vecteur induction électrique créé au point $\mathbf{r}$. Les deux premiers termes de (35.6) déterminent l'énergie de l'électron et du champ de polarisation, le dernier représente leur interaction.

L'expression (35.6) doit être considérée comme une fonction des fonctions $\psi(\mathbf{r})$ et $\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Dans l'état fondamental, cette expression doit avoir le minimum absolu par rapport à des variations indépendantes de $\psi(\mathbf{r})$ et $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, pourvu que soit vérifiée la condition de normalisation

$$\int |\psi|^2\, d^3r = 1. \tag{35.8}$$

Annulant la variation de (35.6) par rapport à $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, ψ étant fixé, nous obtenons une relation entre $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{D}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}(\mathbf{r})/4\pi\tilde{\varepsilon}, \tag{35.9}$$

où $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ peut être exprimé en fonction de $\psi(\mathbf{r})$ à l'aide de (35.7). Substituant (35.9) dans (35.6) nous obtenons une fonction qui ne dé-

pend que de $\psi(\mathbf{r})$

$$J\{\psi(\mathbf{r})\} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\int |\nabla\psi|^2 d^3r - \frac{1}{8\pi\tilde{\varepsilon}}\int \mathbf{D}^2(\mathbf{r})\, d^3r. \qquad (35.10)$$

L'expression (35.10) définit l'énergie du cristal dans lequel la polarisation correspond à un état électronique décrit par la fonction $\psi(\mathbf{r})$. En particulier, pour un électron de la bande de conduction (dans l'approximation de la masse effective),

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{kr}}.$$

Dans cet état la polarisation hétérogène du cristal est absente et $J(\psi_{\mathbf{k}}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^* \geqslant 0$. Par conséquent, l'électron n'a pas avantage, du point de vue énergétique, à rester dans la zone de conduction. Il occupera un état $\psi(\mathbf{r})$ et son mouvement se limitera à une région déterminée du cristal. Pour trouver cet état il convient de rechercher le minimum de la fonction (35.10).

Pour cela, Pekar [123] a utilisé une méthode variationnelle directe, en approximant $\psi(\mathbf{r})$ par des fonctions contenant toute une série de paramètres. Dans le cas le plus simple, on peut utiliser une fonction ne dépendant que d'un seul paramètre. Choisissons par exemple la fonction suivante :

$$\psi_0 = \frac{1+r/r_0}{\sqrt{7\pi r_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \qquad (35.11)$$

satisfaisant à la condition de normalisation. Substituons (35.11) dans (35.10) et (35.7). La condition de minimum donne

$$r_0 = 2\hbar^2\tilde{\varepsilon}/m^*e^2. \qquad (35.12)$$

La valeur de la fonction (35.10) correspondant à l'expression (35.11) pour $\psi(\mathbf{r})$ est

$$J(\psi_0) = -0{,}054\, E_a m^*/m\tilde{\varepsilon}^2, \qquad (35.13)$$

où $E_a = \frac{me^2}{\hbar^2} \approx 27{,}2$ eV est l'unité d'énergie atomique. L'expression (35.13) détermine l'énergie totale du cristal. Sa valeur absolue correspond à l'énergie thermique de « dissociation » du polaron, soit l'énergie nécessaire pour faire transiter l'électron vers le bord inférieur de la bande de conduction et dépolariser le cristal.

La liaison de l'électron avec le champ de polarisation longitudinal est considérée comme forte lorsque

$$|J(\psi_0)| \equiv 0{,}054\, E_a m^*/m\tilde{\varepsilon} \gg \Theta \approx 0{,}025 \text{ eV}.$$

Utilisant les valeurs de $\tilde{\varepsilon}$ indiquées par le tableau 11, nous ontenons pour les cristaux de NaI et Cu_2O des valeurs respectives de $J\{\psi_0\}$ égales à 0,2 et 0,05 eV.

A l'aide de (35.9) et (35.7), on peut calculer la polarisation du cristal dans l'état (35.11):

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r}) = \frac{e}{4\pi\tilde{\varepsilon}} \int |\psi_0(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|^3} d^3r_1. \tag{35.14}$$

Substituant cette valeur dans (35.3) nous trouvons le puits de potentiel sphérique dans lequel est placé l'électron:

$$e\varphi(r) = -\frac{2e^2}{\tilde{\varepsilon} r_0}\left[\frac{r_0}{2r} - \exp\left(-\frac{2r}{r_0}\right)\left(\frac{r_0}{2r} + 0{,}76 + 0{,}52\frac{r}{r_0} + \ldots\right)\right] =$$

$$= \begin{cases} -\dfrac{2e^2}{\tilde{\varepsilon} r_0}\left(0{,}28 - \dfrac{r^2}{2r_0^2}\right) & \text{pour } r \ll r_0; \\ -\dfrac{e^2}{\tilde{\varepsilon} r} & \text{pour } r \gg r_0. \end{cases} \tag{35.15}$$

Calculons l'énergie du niveau fondamental $1s$ du polaron dans le puits de potentiel fixe (35.15). Substituons (35.14) et (35.11) dans (35.6):

$$E_{1s} = -0{,}163\frac{m^*}{\tilde{m}\tilde{\varepsilon}} E_a. \tag{35.16}$$

Cette valeur (35.16) est égale à l'énergie nécessaire pour faire passer « rapidement » l'électron de l'état polaronique à la bande de conduction. Dans cette opération, la polarisation conserve sa valeur antérieure (celle qu'elle avait dans l'état (35.11)). Après la transition de l'électron, la polarisation disparaît et une énergie

$$J(\psi_0) - E_{1s} = 0{,}109\frac{m^*}{\tilde{m}\tilde{\varepsilon}} E_a \tag{35.17}$$

est émise.

Si le puits (35.15) est assez profond, il peut y avoir d'autres niveaux d'énergie électroniques discrets. Ils pourraient apparaître lors d'une transition optique à partir du niveau $1s$ ψ_0. En effet, à cause de la grande masse des ions, les transitions optiques se produisent sans changement de position des ions (principe de Franck-Condon). Les transitions dipolaires à partir de l'état $1s$ fondamental ne sont possibles que vers un état p. Cherchons l'énergie et la fonction d'onde de l'état p le plus bas correspondant à une valeur fixe de la polarisation (35.14) égale à celle de l'état $1s$. Ces grandeurs peuvent être trouvées par une méthode variationnelle directe, en utilisant la fonction (35.6) dans laquelle $\mathbf{P}$ est remplacé par son expression (35.14). La fonction d'essai simple choisie sera

$$\psi_p(r, \vartheta) = \left(\frac{2\zeta}{r_0}\right)^3 \frac{2\zeta r}{4! r_0} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta \exp\left(-\frac{\zeta r}{r_0}\right), \tag{35.18}$$

où r_0 coïncide avec (35.12) ; ζ est un paramètre variationnel. La fonction (35.18) est normée à l'unité et orthogonale à la fonction de l'état fondamental (35.11).

Substituant (35.18) dans la fonction (35.6)

$$E_p\{\zeta,\ \mathbf{P}_0\}=\frac{\hbar^2}{2m^*}\int|\nabla\psi_p|^2\,d^3r+4\pi\tilde{\varepsilon}\int\mathbf{P}_0^2(\mathbf{r})\,d^3r-\int\mathbf{P}_0\mathbf{D}_p\,d^3r,$$

où $\mathbf{D}_p(\mathbf{r})$ est défini par l'expression (35.7) avec $\psi=\psi_p$, nous voyons que l'énergie a un minimum pour $\zeta_0=1{,}02$. L'énergie a alors la valeur

$$E_p=E\{\zeta_0,\ \mathbf{P}_0\}=-0{,}093\frac{m^*}{m\tilde{\varepsilon}^2}E_a. \tag{35.19}$$

La fréquence de la lumière absorbée lors de la transition optique $\psi_0\to\psi_p$ est déterminée par l'égalité

$$\hbar\omega=E_p-E_0\approx 0{,}05\frac{m^*}{m\tilde{\varepsilon}^2}E_a. \tag{35.20}$$

Les états polaroniques de Pékar étudiés plus haut peuvent être considérés comme des états liés d'un électron et de la polarisation locale du cristal. Ces états peuvent présenter une ou plusieurs énergies discrètes internes. Ces états discrets apparaissent seulement pour de grandes valeurs ($>4-5$) du paramètre sans dimension $\alpha=\frac{e^2}{\tilde{\varepsilon}}\sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^2\Omega}}$ caractérisant la liaison entre l'électron et les phonons (voir § 36). Ces états liés, ou *polarons*, peuvent se déplacer dans le cristal comme un tout. La masse efffective associée à ce déplacement est la *masse du polaron.*

La masse effective du polaron, lors de son mouvement de translation dans le cristal, a été calculée par Landau et Pekar [129] pour une faible vitesse v du polaron

$$v\ll\Omega r_0.$$

r_0 est ici donné par l'expression (35.12), Ω est la fréquence de vibration des ions.

Pour calculer la masse effective du polaron, il faut déterminer l'énergie du cristal en fonction de la vitesse v du polaron à v^2 près. Pour un mouvement de translation du polaron, en plus de l'énergie potentielle de polarisation, il faut tenir compte de son énergie cinétique. Si le mouvement est dirigé le long de l'axe des x avec une vitesse v constante, la fonction d'onde ψ, la polarisation $\mathbf{P}$ et l'induction $\mathbf{D}$ seront fonctions de $\xi=\{x-vt,\ y,\ z\}$. Pour des vitesses v faibles, (35.9) devient

$$\mathbf{P}(\xi)=\frac{1}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\left(\mathbf{D}(\xi)-\beta\frac{\partial^2\mathbf{D}}{\partial t^2}\right),$$

où β est un paramètre supplémentaire de la théorie. Comme l'application de l'opérateur $\frac{\partial}{\partial t}$ à des fonctions de ξ est équivalente à l'application de l'opérateur $v\frac{\partial}{\partial x}$, on peut écrire

$$\mathbf{P}(\xi)=\frac{1}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\left(\mathbf{D}(\xi)-\beta v^2\frac{\partial^2\mathbf{D}(\xi)}{\partial x^2}\right). \tag{35.21}$$

Remplaçant la valeur (35.9) par (35.21) l'expression (35.10) donne un résultat plus général

$$J_v\{\psi\}=\frac{\hbar^2}{2m^*}\int|\nabla\psi|^2\,d^3r-\frac{1}{8\pi\tilde{\varepsilon}}\int\mathbf{D}^2\,d^3r-\frac{\beta v^2}{8\pi\tilde{\varepsilon}}\int\left(\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial x}\right)^2 d^3r. \tag{35.22}$$

L'énergie du cristal pour une valeur fixée de la fonction ψ deviendra

$$E_v=J_v\{\psi\}+\frac{\beta v^2}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\int\left(\frac{\partial\mathbf{D}\{\psi\}}{\partial x}\right)^2 d^3r. \tag{35.23}$$

Le troisième terme de (35.22) peut être considéré comme une perturbation. Par conséquent, en première approximation, on peut substituer dans l'expression (35.23) la fonction normalisée (35.11) et minimiser la fonction (35.22) pour $v = 0$. On obtient alors

$$E_v=J\{\psi_0\}+\frac{1}{2}Mv^2, \tag{35.24}$$

où $J\{\psi_0\}$ représente l'énergie totale du cristal (35.13) lorsque le polaron est immobile;

$$M=\frac{\beta}{4\pi\tilde{\varepsilon}}\int\left(\frac{\partial\mathbf{D}(\psi_0)}{\partial x}\right)^2 d^3r \tag{35.25}$$

est la *masse effective du polaron*. Si, dans cette expression, on remplace ψ_0 par sa valeur (35.11), nous obtenons

$$M=5{,}8\cdot10^{-3}\left(\frac{m^*e^2}{\hbar^2\tilde{\varepsilon}}\right)^3\frac{e^2\beta}{\tilde{\varepsilon}}\approx 9\cdot10^3\left(\frac{m^*}{m}\right)\frac{\beta}{\tilde{\varepsilon}^4}\,\mathrm{g}. \tag{35.26}$$

Selon Pekar [123], dans le cristal de NaCl $\beta = \Omega^{-2}$. En utilisant les valeurs m^*/m et $\tilde{\varepsilon}$ du tableau 11, et $\Omega \approx 4{,}9\cdot10^{13}$ Hz, l'expression (35.26) donne pour la masse effective du polaron une valeur presque 140 fois plus grande que la masse effective de l'électron m^*.

Dans les travaux de Bogolioubov [130] la masse effective du polaron a été calculée sur une base théorique quantique (voir § 37).

35.2. Théorie adiabatique des interactions des électrons avec les phonons optiques et acoustiques. Lorsque l'on étudie le mouvement d'un électron dans un cristal ionique, on accorde habituellement la plus grande attention aux interactions avec le champ électrique de

polarisation créé par les phonons optiques de grande longueur d'onde. Mais dans tous les cristaux ioniques, à côté des branches optiques, il y a toujours des branches acoustiques. Certes, leur interaction avec les électrons est plus faible, mais elle présente une action à courte distance pouvant conduire à des effets qualitativement nouveaux.

L'action conjuguée des vibrations optiques et acoustiques sur le mouvement de l'électron fut étudiée par Toyozawa [131] dans l'approximation adiabatique, pour un modèle continu et isotrope du cristal ionique. Si l'on néglige donc (conformément à l'approximation adiabatique d'ordre zéro) l'énergie cinétique des ions, on peut écrire l'énergie du système en interaction sous la forme

$$E\{\psi, \mathbf{P}, \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2 - \sigma \psi^2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} \beta \rho^2(\mathbf{r}) + 2\pi \tilde{\varepsilon} \mathbf{P}^2(\mathbf{r}) - \mathbf{P}(\mathbf{r}) \mathbf{D}(\mathbf{r}) \right] d^3r. \quad (35.27)$$

Les trois premiers termes de cette expression ont le même sens que dans l'expression (34.50) et les deux derniers ont le même sens que dans l'expression (35.6).

Utilisons le rapport (35.2) et

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \nabla \left(\frac{e^2 \psi^2(\mathbf{r}_e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right), \quad \nabla \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{r}),$$

où $\varphi(\mathbf{r})$ est le potentiel scalaire créé par la polarisation. On peut transformer (35.27) de la manière suivante:

$$E\{\psi, \varphi, \rho\} = \int \left[\frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2 - \sigma \rho(\mathbf{r}) \psi^2(\mathbf{r}) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} \beta \rho^2(\mathbf{r}) + \frac{\tilde{\varepsilon}}{8\pi} (\nabla \varphi(\mathbf{r}))^2 - e\varphi(\mathbf{r}) \psi^2(\mathbf{r}) \right] d^3r. \quad (35.28)$$

L'expression (35.28) est une fonction des fonctions $\psi(\mathbf{r})$, $\varphi(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$. Dans l'état fondamental elle doit présenter un minimum absolu pour des variations indépendantes des trois fonctions, la condition

$$\int \psi^2(\mathbf{r}) d^3r = 1$$

devant être vérifiée.

Minimisons (35.28) par rapport à la fonction d'onde électronique $\psi(\mathbf{r})$. Nous obtenons le potentiel adiabatique $E\{\rho, \varphi\}$ de l'état électronique fondamental en fonction de $\rho(\mathbf{r})$ et $\varphi(\mathbf{r})$. Les extréma de ce potentiel peuvent être trouvés aussi bien en minimisant d'abord (35.28) par rapport à $\rho(\mathbf{r})$ et $\varphi(\mathbf{r})$, et ensuite par rapport à $\psi(\mathbf{r})$.

Egalant à zéro les variations de l'expression (35.28) lorsque, pour $\psi(\mathbf{r})$ fixé, $\rho(\mathbf{r})$ et $\varphi(\mathbf{r})$ varient, nous trouvons

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\sigma}{\beta} \psi^2(\mathbf{r}), \quad \nabla^2 \varphi = \frac{4\pi e}{\tilde{\varepsilon}} \psi^2(\mathbf{r}). \quad (35.29)$$

Après substitution de (35.29) dans (35.28) nous obtenons $E\{\psi(\mathbf{r})\}$ ne dépendant que de $\psi(\mathbf{r})$.

Pour minimiser la fonction $E\{\psi(\mathbf{r})\}$ il convient d'utiliser la fonction d'onde d'essai la plus simple

$$\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^{3/2} \exp\left[-\pi\left(\frac{\mu r}{a}\right)^2\right].$$

La fonction $E\{\psi(\mathbf{r})\}$ ne dépendra plus que du paramètre variationnel μ. Elle contiendra trois termes

$$E\{\psi(\mathbf{r})\} = E(\mu) = L\mu^2 - A\mu^3 - B\mu, \tag{35.30}$$

où

$$L = \frac{3\pi\hbar^2}{2m^*a}, \quad A = \frac{\sigma^2}{2\beta a^3}, \quad B = \frac{e^2}{a\tilde{\varepsilon}} \tag{35.31}$$

définissent respectivement les contributions de l'énergie cinétique de l'électron et de la déformation du réseau, caractérisée par la

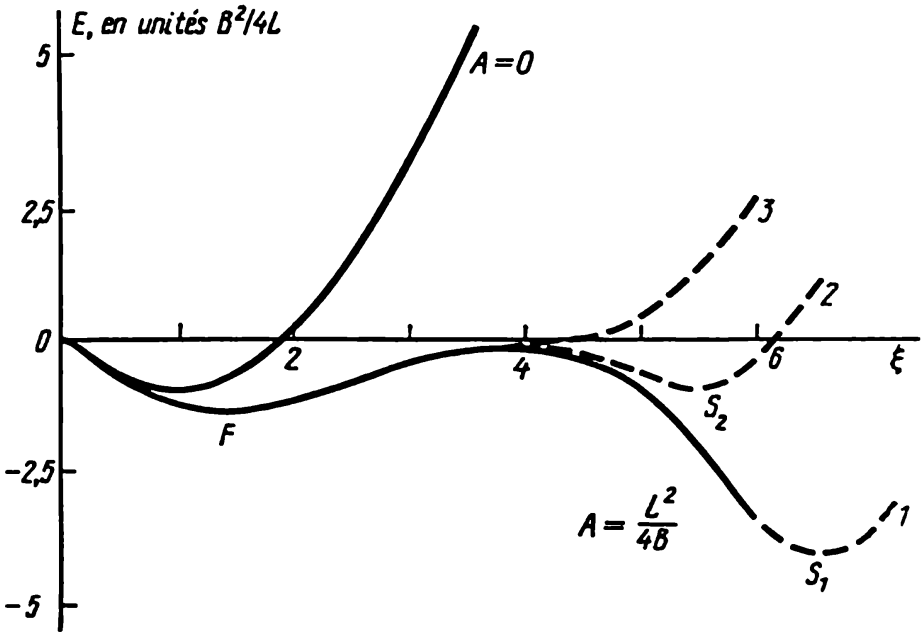


Fig. 47. Energie de localisation de l'électron en interaction avec les branches acoustiques et optiques de vibration du réseau.

variation relative du volume (pour la branche acoustique) et la polarisation du réseau (pour la branche optique).

La figure 47 représente les valeurs de E en unités $B^2/4L$ en fonction de $\xi = 2L\mu/B$ pour $A = 0$ (sans interactions avec la branche acoustique) et $A = L^2/4B$. Lorsque μ augmente, le rayon de l'état électronique diminue. Le modèle continu considéré ici est valable tant que $\mu \leqslant 0{,}1$, c'est-à-dire tant que $\xi \leqslant 0{,}2\ L/B$. Les courbes pointillées (fig. 47) indiquent une dépendance possible de $E(\xi)$ lorsque $\xi > 0{,}2\ L/B$.

Ainsi, lorsque l'on tient compte des interactions de l'électron avec la branche acoustique, la polarisabilité du cristal varie peu. Celle-ci, qui fait intervenir des forces de grand rayon d'action, donne naissance à un état localisé F de rayon relativement grand. Cependant, dans quelques cristaux, l'interaction des électrons avec les phonons acoustiques fait apparaître un état S_1 plus stable, de faible rayon (courbe pointillée *1* sur la figure 47), ou bien un état S_2 métastable (courbe pointillée *2*). Dans les deux cas, les états S sont séparés de l'état F par une barrière de potentiel. Certains cristaux ne présentent pas d'état stable de faible rayon (courbe pointillée *3*).

L'importance des interactions électroniques avec les branches acoustiques, mise en évidence par la formation d'états S de faible rayon, fut soulignée d'abord par Toyozawa (« autopiégeage d'électron ») [120].

Dans cette section, en plus du modèle cristallin continu, nous avons utilisé l'approximation adiabatique. Les résultats qualitatifs obtenus sont donc valables tant que les paramètres de non-adiabaticité restent petits : $\gamma_a = \hbar c_a/(\hbar q_0^2/2m^*)$ pour les vibrations acoustiques et $\gamma_0 = \hbar\Omega_0/(\hbar q_0^2/2m^*)$ pour les vibrations optiques.

Sumi et Toyozawa, sans utiliser le modèle continu ni l'approximation adiabatique, mirent en œuvre une théorie [132], basée sur la méthode des intégrales de Feynman, qui rend compte simultanément des interactions électroniques avec les vibrations de la branche acoustique et de la branche optique. Lorsque l'on augmente la force des interactions, la variation brutale des états polaroniques, passant d'un état presque libre (F) à un état (S) de type autopiégé (self trapped) fait bien appel à des forces de faible rayon (potentiel de déformation des vibrations acoustiques) et non pas à des interactions à grande distance (champ de polarisation électrique des vibrations optiques). Cette variation brutale doit être observée lorsque le rapport de l'énergie moyenne des phonons à la largeur énergétique de la bande électronique (dans le réseau fixe) est petit ($\gamma \ll 1$). Lorsque $\gamma \geqslant 1$, les états presque libres F ne diffèrent pratiquement pas des états S autopiégés.

§ 36. Théorie quantique de l'interaction des électrons avec les phonons dans les cristaux ioniques

Dans le paragraphe précédent, pour étudier l'interaction des électrons avec les vibrations des ions, nous avons représenté la polarisation dans un formalisme d'électrodynamique classique. Pour passer à une description quantique, il faut trouver l'hamiltonien du système des phonons optiques longitudinaux en interaction avec l'électron. Cherchons d'abord une forme explicite de la fonction de Hamilton $\mathscr{H}$, relative aux coordonnées généralisées et à leurs impulsions conjuguées ; puis nous passerons aux opérateurs quantiques.

Soit $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ le vecteur polarisation spécifique du cristal. Sa variation au cours du temps est définie par la fréquence Ω (pour plus de simplicité, nous ne tenons pas compte de la dispersion des vibrations optiques). La polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ crée une densité de charges électriques liées $\rho_l(\mathbf{r}) = -\operatorname{div}\mathbf{P}(\mathbf{r})$. Dans ces conditions l'énergie potentielle de l'électron situé au point $\mathbf{r}$, en interaction avec le champ de ces charges, est définie par l'expression *)

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = -e\int \varphi(\mathbf{r}_e)\,|\psi(\mathbf{r}_e)|^2\,d^3r_e, \quad e>0, \tag{36.1}$$

où le potentiel $\varphi(r)$ est défini par l'équation de Poisson

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_l = 4\pi\operatorname{div}\mathbf{P}(\mathbf{r}),$$

ou

$$\nabla\varphi(\mathbf{r}) = 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}). \tag{36.2}$$

La fonction de Hamilton peut être représentée par une somme de trois termes

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_e + \mathscr{H}_{\text{ph}} + \mathscr{H}_{\text{int}}, \tag{36.3}$$

où $\mathscr{H}_{\text{int}}$ est défini par (36.1),

$$\mathscr{H}_e = \frac{1}{2}m^*\dot{\mathbf{r}}_e^2 \tag{36.4}$$

est l'énergie cinétique de l'électron de masse effective m^*,

$$\mathscr{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{2}\mu\int[\dot{\mathbf{P}}^2(\mathbf{r}) + \Omega^2\mathbf{P}^2(\mathbf{r})]\,d^3r \tag{36.4a}$$

est l'énergie des vibrations longitudinales de la polarisation du cristal. La valeur du paramètre

$$\mu = 4\pi\tilde{e}/\Omega^2 \tag{36.5}$$

peut être trouvée en comparant l'énergie potentielle de polarisation (36.4a) avec l'expression (35.4).

---

*) On montre facilement que (36.1) est équivalent à l'expression $-\int \mathbf{P}(\mathbf{r})\,\mathbf{D}(\mathbf{r})\,d^3r$, où $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \nabla\int\frac{e\,|\psi(\mathbf{r}_e)|^2\,d^3r_e}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_e|}$ est le vecteur induction électrique créé par l'électron situé au point $\mathbf{r}_e$. En effet, compte tenu de (36.2), nous avons

$$-\int \mathbf{P}(\mathbf{r})\,\mathbf{D}(\mathbf{r})\,d^3r = -\frac{1}{4\pi}\int \nabla\varphi\nabla\frac{e}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_e|}\,|\psi(\mathbf{r}_e)|^2\,d^3r\,d^3r_e.$$

Sachant que $\nabla^2\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_e|} = -4\pi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_e)$ nous obtenons

$$\int \mathbf{P}(\mathbf{r})\,\mathbf{D}(\mathbf{r})\,d^3r = e\int\varphi(\mathbf{r}_e)\,|\psi(\mathbf{r}_e)|^2\,d^3r_e.$$

Импульсы $\mathbf{p}_e$ и $\Pi(\mathbf{r})$, сопряженные «обобщенным координатам» $\mathbf{r}_e$ и $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, определяются выражениями

$$\mathbf{p}_e = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_e} = m^* \dot{\mathbf{r}}_e, \quad \Pi(\mathbf{r}) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r})} = \mu \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r}).$$

Подставляя эти значения в выражения (36.4) и (36.4а), получаем классические функции Гамильтона

$$\mathcal{H}_e = \frac{1}{2m^*} \mathbf{p}_e^2, \quad \mathcal{H}_{ph} = \frac{1}{2} \int \left[\frac{1}{\mu} \Pi^2(\mathbf{r}) + \mu \Omega^2 \mathbf{P}^2(\mathbf{r}) \right] d^3r. \qquad (36.6)$$

Для перехода от классических функций (36.6) к квантовым гамильтонианам следует заменить обобщенные координаты и импульсы соответствующими операторами, удовлетворяющими коммутационным соотношениям

$$[\hat{r}_{ei}, \hat{p}_{ej}] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{P}_i(\mathbf{r}), \hat{\Pi}_j(\mathbf{r}')] = i\hbar\delta_{ij}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \qquad (36.7)$$

В представлении чисел заполнения для акустических фононов продольной ветви с волновым вектором $\mathbf{q}$ операторы $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ и $\Pi(\mathbf{r})$ выражаются через операторы Бозе $b_{\mathbf{q}}^+$ (рождение фонона) и $b_{\mathbf{q}}$ (уничтожение фонона):

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}) &= i \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu V \Omega}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} e^{i\mathbf{qr}} (b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+), \\ \Pi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar\mu\Omega}{2V}} \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} e^{i\mathbf{qr}} (b_{\mathbf{q}} - b_{\mathbf{q}}^+). \end{aligned} \qquad (36.7а)$$

Операторы Бозе удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[b_{\mathbf{q}}, b_{\mathbf{q}_1}^+] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1}.$$

Переходя в (36.6) к операторам и используя (36.7а), получаем гамильтониан колебаний кристаллической решетки в представлении чисел заполнения

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\Omega (b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + 1/2). \qquad (36.8)$$

Для перехода от классических функций $\mathcal{H}_e$ и $\mathcal{H}_{int}$ к соответствующим операторам в представлении чисел заполнения следует использовать операторные функции электронов (см. § 21)

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}_e) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{kr}_e),$$

где $a_{\mathbf{k}}$ — операторы, удовлетворяющие антикоммутационным соотношениям Ферми

$$\{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}\} = 0, \quad \{a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^+\} \equiv a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^+ + a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}.$$

En utilisant les règles opératorielles permettant de passer de la représentation des coordonnées à la représentation des nombres de remplissage (§ 21) nous obtenons l'opérateur des états électroniques

$$H_e = \int \hat{\Psi}(\mathbf{r}_e) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m^*} \hat{\Psi}(\mathbf{r}_e)\, d^3r_e = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}. \qquad (36.9)$$

Compte tenu des égalités (36.2), (36.5) et (36.6) nous trouvons

$$-e\varphi = -e\sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{v\varepsilon}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{|\mathbf{q}|} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^+)\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_e}, \quad e > 0. \qquad (36.10)$$

Dans (36.10), passons de la représentation des coordonnées à la représentation par les nombres de remplissage des états électroniques. Nous trouvons finalement

$$H_{\text{int}} = -\int \hat{\Psi}(\mathbf{r}_e)\, e\varphi(\mathbf{r}_e)\, \hat{\Psi}(\mathbf{r}_e)\, d^3r_e =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} F_{\text{ion}}(\mathbf{q})\, a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+), \qquad (36.11)$$

où

$$F_{\text{ion}}(\mathbf{q}) = \frac{\Phi}{|\mathbf{q}|}, \quad \Phi = -e\sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{v\varepsilon}}. \qquad (36.12)$$

Prenons pour unité d'énergie l'énergie des phonons $\hbar\Omega$, et comme unité des vecteurs d'onde des phonons et des électrons la grandeur $Q_0 = \sqrt{2m^*\Omega/\hbar}$. L'hamiltonien complet $H = H_e + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}}$ peut être alors transcrit dans un système sans dimension

$$\frac{H}{\hbar\Omega} = \sum_{\boldsymbol{\xi}} \xi^2 a_{\boldsymbol{\xi}}^+ a_{\boldsymbol{\xi}} + \sum_{\boldsymbol{\eta}} \left(b_{\boldsymbol{\eta}}^+ b_{\boldsymbol{\eta}} + \frac{1}{2}\right) +$$

$$+ \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{\xi},\boldsymbol{\eta}} \sqrt{\frac{4\pi\alpha}{s}} \frac{1}{|\boldsymbol{\eta}|}\, a_{\boldsymbol{\xi}+\boldsymbol{\eta}}^+ a_{\boldsymbol{\xi}} (b_{\boldsymbol{\eta}} - b_{\boldsymbol{\eta}}^+), \qquad (36.13)$$

où

$$\boldsymbol{\xi} = \frac{\mathbf{k}}{Q_0}, \quad \boldsymbol{\eta} = \frac{\mathbf{q}}{Q_0}, \quad s = vQ_0^3, \quad \alpha = \frac{e^2}{\varepsilon}\sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^3\Omega}}. \qquad (36.14)$$

α est le paramètre sans dimension de Fröhlich, caractérisant la liaison de l'électron avec les phonons optiques longitudinaux de grande longueur d'onde dans les cristaux ioniques. Dans le tableau 12 figurent les valeurs de α pour quelques cristaux ioniques.

Tableau 12

Valeurs du paramètre de liaison des électrons avec les phonons optiques longitudinaux dans les cristaux ioniques

	AgBr	NaI	NaCl	KCl	KI	RbCl
m^*/m	1,78	3,25	2,78	1,85	2,11	1,78
α	2,12	8,64	9,19	8,01	8,85	8,51

36.1. Déplacement du bord de la bande de conduction des cristaux ioniques et variation de la masse effective de l'électron. L'interaction d'un électron avec les vibrations optiques longitudinales d'un cristal ionique, comme d'ailleurs l'interaction avec les phonons acoustiques d'un cristal covalent (voir § 34.2) conduit à la renormalisation de son spectre. Jusqu'à présent, toutes les théories générales d'une telle renormalisation font intervenir la théorie des perturbations (voir cependant §§ 37 et 38). Nous étudierons donc cet effet par la méthode des perturbations appliquée aux cristaux de constante d'interaction faible (36.14). En outre, ces cristaux ne devront pas présenter d'états liés d'énergie interne discrète du type polaron (§ 35).

A l'approximation zéro, un état comprenant un électron et $v_{\mathbf{q}}$ phonons est décrit par la fonction $|\mathbf{k}; v_{\mathbf{q}}\rangle$. Son énergie, si l'on exclut l'énergie de zéro des oscillations ioniques est $\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} + \hbar\Omega v_{\mathbf{q}}$. A l'ordre un de la théorie des perturbations, la fonction $|\mathbf{k}; 0\rangle$ soumise à la perturbation (36.11) devient

$$\psi_{\mathbf{k}0} = |\mathbf{k};\ 0\rangle + \sum_{\mathbf{q}} |\mathbf{k}-\mathbf{q};\ 1_{\mathbf{q}}\rangle \langle \mathbf{k}-\mathbf{q};\ 1_{\mathbf{q}}|H_{\text{int}}|\mathbf{k};\ 0\rangle D^{-1}(\mathbf{k},\ \mathbf{q}), \tag{36.15}$$

où

$$D(\mathbf{k},\ \mathbf{q}) = E(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\Omega = \frac{\hbar^2}{2m^*}(\mathbf{q}^2 + Q_0^2 - 2\mathbf{kq}), \tag{36.16}$$

$$Q_0 = \sqrt{\frac{2m^*\Omega}{\hbar}}, \quad \langle \mathbf{k}-\mathbf{q};\ 1_{\mathbf{q}}|H_{\text{int}}|\mathbf{k};\ 0\rangle = \frac{F}{q\sqrt{N}}. \tag{36.17}$$

L'énergie de l'état (36.15) est définie par l'expression

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} - \sum_{\mathbf{q}(\neq 0)} \frac{1}{D(\mathbf{k},\ \mathbf{q})} |\langle \mathbf{k}-\mathbf{q};\ 1_{\mathbf{q}}|H_{\text{int}}|\mathbf{k};\ 0\rangle|^2. \tag{36.18}$$

Pour de faibles valeurs de $\mathbf{k}$ ($k \ll Q_0$) nous pouvons écrire

$$\frac{1}{D(\mathbf{k},\ \mathbf{q})} = \frac{2m^*}{\hbar^2(\mathbf{q}^2+Q_0^2)}\left[1 + \frac{2\mathbf{kq}\mu}{\mathbf{q}^2+Q_0^2} + \frac{4q^2\mathbf{k}^2\mu^2}{(\mathbf{q}^2+Q_0^2)^2} + \ldots\right], \tag{36.19}$$

où μ est le cosinus de l'angle formé par $\mathbf{k}$ et $\mathbf{q}$.

Substituons (36.17) et (36.19) dans (36.18) et passons de la sommation à l'intégration. Nous obtenons

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} - \frac{m^*|F|^2}{\pi^2\hbar^2}\int_0^{q_m}\left[\frac{1}{\mathbf{q}^2+Q_0^2} + \frac{4\mathbf{k}^2\mathbf{q}^2}{3(\mathbf{q}^2+Q_0^2)^3} + \ldots\right]dq.$$

Remplaçons F par sa valeur (36.12) et posons $q_m = \infty$:

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*}\left(1-\frac{\alpha}{6}\right) - \alpha\hbar\Omega, \tag{36.20}$$

où α est le paramètre sans dimension (36.14). L'expression (36.20) montre que l'interaction de l'électron avec les phonons optiques longitudinaux abaisse le bord de la bande de $\alpha\hbar\Omega$, et la masse effective de l'électron augmente

$$m^* \to m^*/\left(1-\frac{\alpha}{6}\right). \tag{36.21}$$

Naturellement les formules trouvées restent valables tant que la liaison électrons-phonons est faible, c'est-à-dire tant que $\alpha < 1$.

L'augmentation de la masse électronique est due à la présence d'une polarisation cristalline locale accompagnant l'électron dans son mouvement. Dans le langage de la théorie des perturbations, ceci doit être considéré comme une émission et une absorption de phonons virtuels. Le nombre moyen de phonons virtuels accompagnant l'électron lent ($k \ll Q_0$) dans l'état (36.15) est

$$\langle \nu \rangle = \langle \psi_{\mathbf{k}0} \left| \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \right| \psi_{\mathbf{k}0} \rangle.$$

Substituant (36.15) et utilisant l'approximation

$$\frac{1}{D(\mathbf{k},\mathbf{q})} = \frac{2m^*}{\hbar^2(\mathbf{q}^2+Q_0^2)^2},$$

après passage de la sommation à l'intégration nous obtenons

$$\langle \nu \rangle \approx \frac{1}{2}\alpha. \tag{36.22}$$

36.2. Méthode de la liaison intermédiaire dans la théorie des interactions électrons-phonons. Le paramètre sans dimension (36.14), caractérisant la force des interactions électrons-phonons, est de l'ordre de 3 à 6 pour des cristaux ioniques typiques. On ne peut donc étudier cette interaction ni par la théorie des perturbations, valable pour $\alpha \ll 1$, ni par la méthode des liaisons fortes, valable pour $\alpha > 6$ et utilisant l'approximation adiabatique.

Lee, Low et Pines [133] ont développé une méthode variationnelle applicable au cas d'une liaison intermédiaire $\alpha \lesssim 6$ et n'utilisant pas l'approximation adiabatique. Cette étude concerne le mouvement lent d'un électron entouré d'un nuage de phonons vir-

tuels de la branche de vibration optique d'un cristal ionique. Le diélectrique est considéré comme un milieu continu oscillant possédant une seule branche de fréquence longitudinale $\Omega(\mathbf{q}) = \Omega$. L'action du potentiel cristallin périodique est exprimée par la masse effective m^* de l'électron.

Dans les approximations mentionnées, l'opérateur énergie de l'électron dans la représentation des coordonnées est

$$H_{\text{el}} = \frac{1}{2m^*}\hat{\mathbf{p}}^2.$$

L'opérateur énergie vibratoire du réseau (sans tenir compte de l'énergie de zéro) est

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}} \hbar\Omega b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}.$$

L'opérateur d'interaction électron-phonon s'écrit, conformément à (36.11):

$$H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q})\,[b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qr}} + b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{qr}}],$$

où

$$F(q) = -\frac{e}{|\mathbf{q}|}\sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega}{V\tilde{\varepsilon}}}.$$

L'opérateur impulsion résultante

$$\mathbf{P} = \mathbf{p} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}$$

commute avec l'opérateur énergie du système

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}}. \tag{36.23}$$

Transformons l'opérateur énergie en utilisant la transformation canonique définie par l'opérateur unitaire

$$S = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\left[\mathbf{P} - \sum_{\mathbf{q}} \hbar\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}\right]\right).$$

Nous obtenons un nouvel opérateur de Hamilton

$$\mathscr{H} = S^+ H S = \frac{1}{2m^*}\left(\mathbf{P} - \sum_{\mathbf{q}} \hbar\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}\right)^2 + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\Omega b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q})\,(b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^+),$$

qui ne contient pas les coordonnées de l'électron.

Puis utilisons une deuxième transformation canonique définie par l'opérateur unitaire

$$U = \exp\left[\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q})\,(b_{\mathbf{q}}^+ - b_{\mathbf{q}})\right].$$

Les fonctions inconnues $f(\mathbf{q})$ seront choisies de manière à minimiser l'expression

$$E\{f(\mathbf{q})\} = \langle 0 | U^+ \mathcal{H} U | 0 \rangle = \frac{1}{2m^*}\mathbf{P}^2 + 2\sum_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) +$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\sum_{\mathbf{q}} f^2(\mathbf{q})\,\mathbf{q}\right)^2 + \sum_{\mathbf{q}} f^2(\mathbf{q})\left(\hbar\omega - \frac{\hbar \mathbf{q}\mathbf{P}}{m^*} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*}\right), \quad (36.24)$$

correspondant à l'énergie de l'état $|0\rangle$ sans phonons, caractérisée par une valeur déterminée du moment résultant $\mathbf{P}$.

La condition

$$\frac{\delta E\{f(\mathbf{q})\}}{\delta f(\mathbf{q})} = 0$$

donne la forme des fonctions $f(\mathbf{q})$. Remplaçons ces fonctions par leur expression dans (36.24). Après quelques transformations présentées dans [133] on obtient, lorsque $\mathbf{P}^2 < 2m^*\hbar\Omega$:

$$E(\mathbf{P}) = -\alpha\hbar\Omega + P^2/2M^* + \ldots, \quad (36.25)$$

exprimant l'énergie la plus basse correspondant à une faible impulsion résultante. Ici

$$M^* = m^*\left(1 + \frac{1}{6}\alpha\right) \quad (36.26)$$

est la masse effective de l'électron entouré d'un nuage de phonons virtuels; $\alpha = \frac{e^2}{\tilde{\varepsilon}}\sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^3\Omega}}$ est le paramètre sans dimension représentant la liaison des électrons avec les phonons. Naturellement, lorsque $\alpha \ll 6$, les expressions (36.25) et (36.26) coïncident avec les expressions correspondantes (36.20) et (36.21) obtenues par la théorie des perturbations. Le nombre de phonons virtuels entourant l'électron dans l'état (sans phonons réels) d'impulsion totale $\mathbf{P}$ est

$$\langle v \rangle \equiv \langle 0 \left| \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \right| 0 \rangle = \sum_{\mathbf{q}} f^2(\mathbf{q}) = \frac{\alpha}{2}\left(1 + \frac{\mathbf{P}^2}{2M^*\hbar\Omega\left(1 + \frac{\alpha}{6}\right)}\right).$$

§ 37*. Théorie adiabatique des perturbations tenant compte de la symétrie translationnelle

Lorsque le couplage est fort ($\alpha > 1$) on ne peut étudier l'interaction électrons-phonons par la méthode des perturbations. Cependant, comme le rapport de la masse électronique à la masse ionique est petit, on peut utiliser l'approximation adiabatique. La petite perturbation ne sera plus l'énergie d'interaction électron-phonon, mais l'énergie cinétique du mouvement des ions du cristal. Cette approximation fut introduite dans la théorie des molécules par

Born et Oppenheimer [134] (voir aussi [5], § 129). Dans le cas des cristaux, à cause de la symétrie translationnelle, la théorie adiabatique doit subir une transformation significative. Cette modification a été réalisée par Bogolioubov [130] et Tiablikov [135]. Dans ce qui suit nous développons les principaux résultats de leurs travaux dans le cas de l'interaction des électrons avec le champ de polarisation des phonons optiques longitudinaux dans les cristaux ioniques.

Dans la représentation par les coordonnées, l'hamiltonien de l'électron dans l'approximation de la masse effective m^* est

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2. \tag{37.1}$$

L'hamiltonien des phonons dans la représentation par les nombres de remplissage est

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\Omega_{\mathbf{k}} \left(b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right), \quad \Omega_{\mathbf{k}} = \Omega_{-\mathbf{k}}. \tag{37.2}$$

La sommation recouvre toutes les valeurs des vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin. L'hamiltonien d'interaction des électrons et des phonons

$$H_{int} = -e\varphi(\mathbf{r}) = -e \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega_{\mathbf{k}}}{\varepsilon V}} (b_{\mathbf{k}} + b_{-\mathbf{k}}^+) \frac{\exp(i\mathbf{kr})}{|\mathbf{k}|} \tag{37.3}$$

dépend des coordonnées $\mathbf{r}$ de l'électron et des opérateurs de Bose $b_{\mathbf{k}}$, $b_{\mathbf{k}}^+$ vérifiant les relations de commutation

$$[b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{l}}^+] = \delta_{\mathbf{kl}}, \quad [b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{l}}] = 0.$$

Si $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}$ est l'opérateur impulsion de l'électron, l'opérateur impulsion résultante du système sera

$$\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}} + \hbar \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}. \tag{37.4}$$

Selon Bogolioubov [130], il convient d'introduire un petit paramètre ξ par l'égalité

$$\hbar\Omega_{\mathbf{k}} = \xi^2 e_{\mathbf{k}}, \tag{37.5}$$

qui, par la suite, va rendre compte de la petitesse de la fréquence de vibration des phonons. Passons ensuite des opérateurs de Bose $b_{\mathbf{k}}$ aux opérateurs de coordonnées complexes

$$Q_{\mathbf{k}} = \xi \frac{b_{\mathbf{k}} + b_{-\mathbf{k}}^+}{\sqrt{2}}, \quad Q_{\mathbf{k}}^+ = Q_{\mathbf{k}} \tag{37.6}$$

et aux impulsions canoniquement conjuguées

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}} \equiv -i\frac{\partial}{\partial Q_{\mathbf{k}}} = \frac{i}{\xi\sqrt{2}}(b_{\mathbf{k}}^{+} - b_{\mathbf{k}}), \quad [\hat{Q}_{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{l}}] = i\delta_{\mathbf{kl}}.$$

Substituons ces expressions dans (37.2) à (37.4). Nous obtenons l'hamiltonien du cristal

$$H = H_e + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}} =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}} Q_{-\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} - \frac{1}{2}\xi^4 \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\mathbf{k}} \partial Q_{-\mathbf{k}}}, \tag{37.7}$$

où

$$A_{\mathbf{k}} = -\frac{e}{|\mathbf{k}|}\sqrt{\frac{4\pi e_{\mathbf{k}}}{\widetilde{\varepsilon} V}}. \tag{37.7a}$$

L'opérateur impulsion résultante (34.7) devient alors

$$\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}} - i\hbar \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} Q_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial Q_{\mathbf{k}}}. \tag{37.8}$$

L'opérateur (37.7) est invariant par rapport au groupe des transformations

$$\mathbf{r} \to \mathbf{r} + \mathbf{a}, \quad Q_{\mathbf{k}} \to Q_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{ka}), \tag{37.9}$$

correspondant à l'invariance translationnelle lors d'un déplacement d'un vecteur réel **a** quelconque.

Par la suite, il est plus commode de passer des variables **r**, ..., $Q_{\mathbf{k}}$, ... aux nouvelles variables **n**, ρ, ..., $q_{\mathbf{k}}$, ..., par les égalités

$$\mathbf{r} = \mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}, \quad Q_{\mathbf{k}} = (u_{\mathbf{k}} + \xi q_{\mathbf{k}}) e^{-i\mathbf{kn}}, \quad q_{\mathbf{k}} = q_{-\mathbf{k}}^{*}. \tag{37.10}$$

Parmi ces grandeurs, seul le vecteur **n** subit une translation lorsqu'on lui applique un élément du groupe de transformations (37.9). Mais il y a trois nouvelles variables en trop. Il faut donc ajouter trois conditions supplémentaires:

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} v_{\mathbf{k}}^{*} q_{\mathbf{k}} = 0. \tag{37.11}$$

Les fonctions auxiliaires $u_{\mathbf{k}} = u_{-\mathbf{k}}^{*}$, $v_{\mathbf{k}} = v_{-\mathbf{k}}^{*}$ figurant dans (37.10) et (37.11) vérifient les conditions d'orthogonalité

$$\sum_{\mathbf{k}} k_j k_i u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^{*} = \delta_{ij}. \tag{37.12}$$

Ces fonctions seront définies plus bas. Compte tenu de (37.10) les conditions supplémentaires (37.11) deviennent

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}(Q_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kn}} - u_{\mathbf{k}}) v_{\mathbf{k}}^{*} = 0. \tag{37.13}$$

Il résulte de (37.13) que le vecteur $\mathbf{n}$ figurant dans (37.10) dépend seulement des anciennes coordonnées Q_k, et est indépendant de $\mathbf{r}$. Nous obtenons donc, sachant que $\partial q_k/\partial \mathbf{r} = 0$,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial \rho}. \tag{37.14}$$

Les dérivées par rapport à Q_k sont déterminées par une expression plus complexe

$$\frac{\partial}{\partial Q_k} = \sum_l \frac{\partial q_l}{\partial Q_k} \frac{\partial}{\partial q_l} + \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial Q_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}}. \tag{37.15}$$

Pour calculer les dérivées $\partial \mathbf{n}/\partial Q_k$ entrant dans cette expression, dérivons (37.13) par rapport à Q_k:

$$\mathbf{k} v_k^* e^{i\mathbf{kn}} + i \sum_l \mathbf{l} \left(\mathbf{l} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial Q_k}\right) v_l^* Q_l \exp(i\mathbf{ln}) = 0.$$

Compte tenu de (37.10) et des conditions d'orthogonalité (37.12) cette égalité conduit à

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial Q_k} = i\mathbf{k} v_k^* e^{i\mathbf{kn}} - \xi \sum_l \mathbf{l} \left(\mathbf{l} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial Q_l}\right) v_l^* q_l.$$

Résolvons cette équation par approximations successives:

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial Q_k} = i v_k^* e^{i\mathbf{kn}} \left\{\mathbf{k} - \xi \sum_l \mathbf{l} (\mathbf{lk}) v_l^* q_l + \ldots\right\}. \tag{37.16}$$

L'opérateur impulsion totale $\hat{\mathbf{P}}$ s'exprime par la dérivée $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}}$. On s'aperçoit alors, en comparant l'expression (37.8) avec l'égalité (37.10), que

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - i \sum_k \hbar \mathbf{k} Q_k \left(-i \frac{\partial}{\partial Q_k}\right).$$

Compte tenu de (37.10), (37.13) et (37.16) on peut écrire

$$-i \frac{\partial q_l}{\partial Q_k} = e^{i\mathbf{kn}} \hat{p}'_k \frac{1}{\xi} + \ldots, \tag{37.17}$$

où

$$\hat{p}'_k = \hat{p}_k - v_k^* \sum_l (\mathbf{kl}) u_l \hat{p}_l. \tag{37.18}$$

Substituant les expressions (37.16), (37.17) dans (37.15) nous trouvons

$$-i \frac{\partial}{\partial Q_k} = e^{i\mathbf{kn}} \left[\hat{p}'_k + i v_k^* \left(\frac{1}{\hbar} \mathbf{k} \hat{\mathbf{I}}\right)\right] \frac{1}{\xi} + \ldots, \tag{37.19}$$

où

$$\hat{\mathbf{I}} = \xi \hat{\mathbf{P}}. \tag{37.19a}$$

(37.10), (37.14) et (37.19) permettent d'expliciter l'opérateur énergie (37.7) en fonction des nouvelles variables. A un ordre de grandeur en ξ^2 près

$$H = H_0 + \xi H_1 + \xi^2 H_2, \tag{37.20}$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \sum_{\mathbf{k}} \left(A_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\rho} + \frac{1}{2} e_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}|^2 \right), \tag{37.21a}$$

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}} (A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\rho} + e_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^*), \tag{37.21b}$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} \left\{ q_{\mathbf{k}} q_{-\mathbf{k}} + \left[\hat{p}'_{\mathbf{k}} + i v_{\mathbf{k}}^* \left(\frac{1}{\hbar} \mathbf{kI} \right) \right] \left[\hat{p}_{-\mathbf{k}} - i v_{\mathbf{k}} \left(\frac{1}{\hbar} \mathbf{kI} \right) \right] \right\}. \tag{37.21c}$$

L'opérateur (37.20) ne contient que des variables « internes » ρ, ..., $q_{\mathbf{k}}$, ... et ne contient pas la variable $\mathbf{n}$ correspondant au mouvement de translation. Dans l'expression (37.20) entrent aussi des fonctions complexes $u_{\mathbf{k}}$ et $v_{\mathbf{k}}$ inconnues pour le moment. L'équation d'onde

$$(H_0 + \xi H_1 + \xi^2 H_2 - E)\, \psi = 0 \tag{37.22}$$

peut être résolue par la méthode des perturbations. Dans ce but il convient de poser

$$\psi = \psi_0 + \xi \psi_1 + \xi^2 \psi_2, \qquad E = E_0 + \xi E_1 + \xi^2 E_2. \tag{37.23}$$

Nous obtenons alors le système d'équations

$$(H_0 - E_0)\, \psi_0 = 0, \tag{37.24a}$$

$$(H_0 - E_0)\, \psi_1 = (E_1 - H_1)\, \psi_0, \tag{37.24b}$$

$$(H_0 - E_0)\, \psi_2 = (E_2 - H_2)\, \psi_0 + (E_1 - H_1)\, \psi_1. \tag{37.24c}$$

Comme l'opérateur H_0 n'agit que sur la variable ρ, nous chercherons la solution de l'équation (37.24a) sous la forme

$$\varphi_{0\nu} = \varphi_\nu (\rho)\, \Phi_0 (\ldots, q_{\mathbf{k}}, \ldots),$$

où $\Phi_0 (\ldots, q_{\mathbf{k}}, \ldots)$ est une fonction inconnue, qui sera définie plus loin. Les fonctions $\varphi_\nu (\rho)$ vérifient l'équation

$$[H_0 - E_\nu^0]\, \varphi_\nu (\rho) = 0, \qquad \langle \varphi_\nu (\rho) \mid \varphi_\nu (\rho) \rangle = 1. \tag{37.25}$$

Soient E_0^0 et $\varphi_0 (\rho)$ l'énergie et la fonction d'onde de l'état discret non dégénéré fondamental (37.25). Dans ce cas on peut poser que la fonction φ_0 est réelle. Cela étant, l'égalité

$$\int \varphi_0 (\rho)\, [H_0 - E_0^0]\, \psi_1 (\rho, \ldots, q_{\mathbf{k}}, \ldots)\, d^3\rho = 0$$

est identiquement vérifiée. Compte tenu de cette égalité il découle de (37.24b)

$$\int \varphi_0(\rho)\,[E_1 - H_1]\,\varphi_0(\rho)\,d^3\rho = 0.$$

Choisissons à présent les fonctions u_k, figurant dans l'opérateur H_1, de telle sorte que l'égalité

$$\int \varphi_0(\rho)\,H_1\varphi_0(\rho)\,d^3\rho = 0$$

soit satisfaite. Substituant dans cette égalité la valeur (37.21b), nous nous apercevons que celle-ci est satisfaite lorsque $E_1 = 0$ et

$$u_k^* = -A_k J_{00}(\mathbf{k})/e_k, \tag{37.26}$$

où

$$J_{v0}(\mathbf{k}) \equiv \int \varphi_v(\rho)\,e^{i\mathbf{k}\rho}\varphi_0(\rho)\,d^3\rho. \tag{37.27}$$

A partir de l'équation (37.24b) nous obtenons la fonction d'onde à l'approximation d'ordre un

$$\psi_1 = \sum_{v\neq 0} \frac{\langle\varphi_v|H_1|\varphi_v\rangle}{E_0 - E_v}\varphi_v(\rho)\,\Phi_0 + \varphi_0(\rho)\,\Phi_1, \tag{37.28}$$

où Φ_1 est une fonction arbitraire des coordonnées ..., q_k, ...

L'équation (37.24c) admet des solutions lorsque

$$(\langle\varphi_0 \mid E_2 - H_2 \mid \varphi_0\rangle - \langle\varphi_0 \mid H_1 \mid \psi_1\rangle)\,\Phi_0 = 0.$$

Substituant à ψ_1 sa valeur (37.28) nous obtenons l'équation d'ordre deux

$$\left(\langle\varphi_0|H_2|\varphi_0\rangle + \sum_{v\neq 0}\frac{\langle\varphi_0|H_1|\varphi_v\rangle\langle\varphi_v|H_1|\varphi_0\rangle}{E_0 - E_v} - E_2\right)\Phi_0(\ldots, q_k, \ldots) = 0 \tag{37.29}$$

déterminant les fonctions $\Phi_0(\ldots, q_k, \ldots)$. Compte tenu de (37.26) et de (37.21b) nous trouvons

$$\langle\varphi_1|H_1|\varphi_0\rangle = \sum_k q_k A_k J_{v0}(\mathbf{k}).$$

Substituant cette valeur et (37.21c) dans l'équation (37.29) nous trouvons

$$\left\{\frac{1}{2}\sum_k e_k q_k q_{-k} - \sum_{k,l} B_{kl}q_k q_l + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\sum_k e_k\left[\hat{p}'_k + iv_k^*\left(\frac{1}{\hbar}\,\mathbf{k}\hat{\mathbf{I}}\right)\right]\left[\hat{p}'_{-k} - iv_k\left(\frac{1}{\hbar}\,\mathbf{k}\hat{\mathbf{I}}\right)\right] - E_2\right\}\Phi_0 = 0, \tag{37.30}$$

où

$$B_{kl} \equiv A_k A_l \sum_{\nu \neq 0} \frac{J_{0\nu}(k) J_{\nu 0}(l)}{E_\nu - E_0}. \tag{37.31}$$

Les grandeurs complexes v_k, figurant dans l'équation (37.30), sont pour le moment indéfinies. Choisissons-les de telle sorte que les termes du premier ordre par rapport aux impulsions $\hat{p}_k$ disparaissent. Pour cela il convient de poser dans (37.30)

$$\hat{p}_k = \hat{\pi}_k + \hat{a}_k.$$

La condition annulant les coefficients des $\hat{\pi}_l$ est alors

$$e_k \left[\hat{a}'_{-k} - i v_k \left(\frac{1}{\hbar} k \hat{I} \right) \right] - u_k \sum_l v_l^* (kl)\, e_l \left[\hat{a}'_{-l} - i v_l \left(\frac{1}{\hbar} k \hat{I} \right) \right] = 0, \tag{37.32}$$

où

$$\hat{a}'_k = \hat{a}_k - v_k \sum_l (kl)\, u_l \hat{a}_l.$$

L'opérateur $\hat{a}_k$ peut être quelconque. Choisissons-le tel que $\hat{a}'_k = 0$. (37.32) devient alors:

$$e_k v_k \left(\frac{1}{\hbar} k \hat{I} \right) - u_k \sum_l v_l^* (kl)\, e_l v_l \left(\frac{1}{\hbar} k \hat{I} \right) = 0.$$

Cette équation est vérifiée si

$$e_k v_k \left(\frac{1}{\hbar} kI \right) = \hbar (kV)\, u_k, \tag{37.33}$$

où V est le vecteur vitesse s'exprimant en fonction du vecteur impulsion totale par l'équation

$$I = \hbar^2 \sum_k k (kV) |u_k|^2 e_k^{-1}, \tag{37.34}$$

obtenue à partir de (37.33), en multipliant chaque membre par $k_j u_k^*$ et en utilisant les relations d'orthogonalité (37.12). La fonction u_k est définie par l'équation (37.26).

A partir de l'équation (37.34) nous pouvons écrire

$$(VI) = \hbar^2 \sum_k (kV)^2 |u_k|^2 e_k^{-1}. \tag{37.35}$$

Après ces transformations, l'équation (37.30) devient

$$\tilde{H}_2 = \frac{1}{2} (VI) + \frac{1}{2} \sum_k e_k (q_k q_{-k} + \hat{\pi}'_{-k} \hat{\pi}'_k) - \sum_{k,l} B_{kl} q_k q_l, \tag{37.36}$$

où

$$\hat{\pi}'_k = \hat{\pi}_k - v_k^* \sum_l (kl)\, u_l \hat{\pi}_l. \tag{37.36a}$$

Considérons à présent le cas particulier d'une solution radialement symétrique. Dans ce cas (37.35) peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{I} = M^* \mathbf{V}, \tag{37.37}$$

où

$$M^* = \frac{\hbar^2}{3} \sum_k \frac{\mathbf{k}^2}{\varepsilon_k} |u_k|^2 = \frac{\hbar^2}{3} \sum_k \frac{\mathbf{k}^2}{\varepsilon_k^2} |A_k|^2 |J_{00}(\mathbf{k})|^2. \tag{37.38}$$

Conformément à (37.37) le vecteur V définit la vitesse de déplacement de l'électron « habillé ». Dans ces conditions l'opérateur (37.36) devient

$$\tilde{H}_2 = \frac{I^2}{2M^*} + \frac{1}{2} \sum_k \varepsilon_k (q_k q_{-k} + \hat{\pi}_k \hat{\pi}_{-k}) - \\ - \sum_{k,\, l} (B_{-k,\, l} q_{-k} q_l + C_{kl} \hat{\pi}_{-k} \hat{\pi}_l), \tag{37.39}$$

où

$$[q_k,\ \hat{\pi}_l] = i\delta_{k,\, l}, \quad C_{kl} \equiv \frac{\hbar^2 kl}{2M^*} u_k u_{-l}. \tag{37.40}$$

On se propose de transformer l'opérateur (37.39) de manière à lui donner la forme diagonale

$$\tilde{H}_2 = E_2^{(0)} + \sum_\mu \mathscr{E}(\mu)\, \zeta_\mu^+ \zeta_\mu. \tag{37.41}$$

Pour cela il convient de définir les opérateurs de Bose ζ_μ^+ et ζ_μ créant et annihilant respectivement de nouveaux phonons, à partir des opérateurs correspondants des anciens phonons:

$$\zeta_\mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k (\chi_\mu(\mathbf{k})\, q_k + i\varphi_\mu(-\mathbf{k})\, \hat{\pi}_k), \\ \zeta_\mu^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k (\chi_\mu^*(-\mathbf{k})\, q_k - i\varphi_\mu(\mathbf{k})\, \hat{\pi}_k). \tag{37.42}$$

Comme nous avons les conditions d'orthogonalité

$$\sum_k \varphi_\mu(\mathbf{k})\, \chi_\nu^*(\mathbf{k}) = \delta_{\mu\nu}, \quad \sum_\nu \varphi_\nu(\mathbf{k})\, \chi_\nu^*(\mathbf{l}) = \delta_{\mathbf{kl}}, \\ \sum_k \chi_\mu(\mathbf{k})\, \varphi_\nu(\mathbf{k}) = 0, \quad \sum_\nu \varphi_\nu(\mathbf{k})\, \varphi_\nu^*(\mathbf{l}) = 0, \tag{37.43}$$

les nouveaux opérateurs vérifient les relations de commutation

$$[\zeta_\mu,\ \zeta_\nu^+] = \delta_{\mu\nu}, \quad [\zeta_\mu,\ \zeta_\nu] = 0.$$

Utilisant (37.41) et (37.42), calculons le commutateur

$$[\zeta_\mu,\ \tilde{H}_2] = \mathscr{E}_\mu \zeta_\mu = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathscr{E}_\mu \sum_{\mathbf{k}} [\chi_\mu(\mathbf{k})\, q_{\mathbf{k}} + i\varphi_\mu(-\mathbf{k})\, \hat{\pi}_{\mathbf{k}}]. \quad (37.44)$$

Par ailleurs, si l'on substitue dans le commutateur les opérateurs (37.42) et (37.36), nous obtenons

$$[\zeta_\mu,\ \tilde{H}_2] = \frac{2}{2\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \left[e_{\mathbf{k}} \chi_\mu(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{m}} \chi_\mu(\mathbf{m})\, C_{\mathbf{km}} \right] i\hat{\pi}_{-\mathbf{k}} + \right.$$
$$\left. + \left[e_{\mathbf{k}} \varphi(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{k},\mathbf{m}} \varphi(-\mathbf{m}) \right] q_{\mathbf{k}} \right\}. \quad (37.45)$$

Comparons (37.44) et (37.45). Nous trouvons le système homogène

$$\begin{aligned} 2\mathscr{E}_\mu \chi_\mu(\mathbf{k}) &= e_{\mathbf{k}} \varphi_\mu(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{k},\mathbf{m}} \varphi_\mu(-\mathbf{m}), \\ 2\mathscr{E}_\mu \varphi_\mu(\mathbf{k}) &= e_{\mathbf{k}} \chi_\mu(-\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{m}} C_{\mathbf{km}} \chi_\mu(\mathbf{m}). \end{aligned} \quad (37.46)$$

Vu que ce système admet une solution non nulle, nous trouvons l'équation permettant de calculer l'énergie $\xi^2 \mathscr{E}_\mu$ des nouveaux phonons.

La transformation inverse de (37.42) est

$$\begin{aligned} q_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\nu} [\varphi_\nu^*(\mathbf{k})\, \zeta_\nu + \varphi_\nu^*(-\mathbf{k})\, \zeta_\nu^+], \\ \hat{\pi}_{\mathbf{k}} &= \frac{i}{\sqrt{2}} \sum_{\nu} [\chi_\nu(\mathbf{k})\, \zeta_\nu^+ - \chi_\nu(-\mathbf{k})\, \zeta_\nu]. \end{aligned} \quad (37.47)$$

Substituons ces valeurs dans (37.39) et comparons à (37.41). Compte tenu de (37.46) nous obtenons

$$E_2^{(0)} = \frac{I^2}{2M^*} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left(e_{\mathbf{k}} - B_{-\mathbf{k},\mathbf{k}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{M^*} |u_{\mathbf{k}}|^2 \right).$$

Au deuxième ordre de la théorie des perturbations, les nouveaux phonons et l'électron « habillé » n'interagissent pas. Cette interaction n'apparaît qu'au troisième ordre. L'énergie de l'électron « habillé » dépend de l'impulsion totale

$$\mathbf{P} = \xi^2 \mathbf{I}.$$

A l'approximation d'ordre deux, cette énergie est égale à

$$E(\mathbf{P}) = E_0 + \xi^2 E_2^{(0)} = E_0 + \frac{1}{2} \xi^2 \left(e_{\mathbf{k}} - B_{-\mathbf{k},\mathbf{k}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{M^*} |u_{\mathbf{k}}|^2 \right) + \frac{\mathbf{P}^2}{2M_{\text{eff}}}, \quad (37.48)$$

où E_0 est la valeur propre de l'énergie électronique à l'approximation zéro et

$$M_{eff} = M^* \xi^{-4} \tag{37.49}$$

est la *masse effective de l'électron « habillé »*, qui, en accord avec (37.38) et (37.27), est exprimée en fonction des fonctions d'onde et des fréquences de phonons à l'approximation zéro.

Cherchons à présent une forme explicite de l'équation définissant les fonctions φ_0 et l'énergie E_0 à l'approximation zéro. Dans (37.25) substituons (37.21a) et (37.26):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{|A_{\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} \int \varphi_0^2(\rho_1) e^{i\mathbf{k}(\rho-\rho_1)}\, d^3\rho_1 - w\right] \varphi_0(\rho) = 0, \tag{37.50}$$

où

$$w = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \frac{|A_{\mathbf{k}}|^2}{\varepsilon_{\mathbf{k}}} \left[\int \varphi_0^2(\rho)\, e^{i\mathbf{k}\rho} d^3\rho\right]^2.$$

Au lieu de résoudre l'équation intégrodifférentielle non linéaire précédente, utilisons le principe variationnel. Il convient donc d'annuler la variation de la fonction

$$J\{\varphi_0\} \equiv \frac{\hbar^2}{2m^*} \int \left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\rho}\right)^2 d^3\rho - \sum_{\mathbf{k}} \frac{|A_{\mathbf{k}}|^2}{2\varepsilon_{\mathbf{k}}} \int \varphi_0^2(\rho_1)\, e^{i\mathbf{k}(\rho-\rho_1)} \varphi_0^2(\rho)\, d^3\rho\, d^3\rho_1,$$

compte tenu de la condition

$$\int \varphi_0^2(\rho)\, d^3\rho = 1.$$

Sachant que $\frac{1}{|r|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})}{k^2} d^3k$, puis passant de la sommation sur $\mathbf{k}$ à l'intégration dans la fonction $J\{\varphi_0\}$, nous la transformons, compte tenu de (37.7a), en

$$J\{\varphi_0\} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \int \left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\rho}\right)^2 d^3\rho - \frac{e^2}{2\tilde{\varepsilon}} \int \frac{\varphi_0^2(\rho)\, \varphi_0^2(\rho_1)}{|\rho-\rho_1|}\, d^3\rho\, d^3\rho_1. \tag{37.51}$$

Si l'équation (37.50) admet plus d'un niveau d'énergie discret non dégénéré, la théorie développée ci-dessus peut être appliquée à chaque solution de l'équation (37.50).

§ 38*. Méthode des transformations canoniques dans la théorie des interactions électrons-phonons

L'interaction des électrons avec les phonons optiques longitudinaux dans les cristaux ioniques est rarement faible. C'est pourquoi, pour étudier cette interaction, il est intéressant de développer des méthodes autres que la méthode des perturbations. L'une de ces méthodes est la méthode des transformations canoniques, développée dans de nombreux travaux (voir par exemple [124, 136 à 138]).

La méthode des transformations canoniques est commode pour étudier les états stationnaires d'un système de particules en interaction. Appliquée à l'interaction électron-phonon, cette méthode ne peut être utilisée qu'à basse température et pour des énergies électroniques faibles : dans ces conditions il ne peut en effet y avoir ni création ni annihilation de phonons réels. Au voisinage du seuil d'excitation des phonons optiques apparaissent des singularités qui ne peuvent être décrites par la transformation canonique.

L'interaction des phonons avec les électrons de la bande de conduction (dont la masse effective isotrope est m^*) est décrite par l'hamiltonien *)

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \tag{38.1}$$

où

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})\, a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}, \tag{38.2}$$

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} F(\mathbf{k}, \mathbf{q})\, a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^+), \tag{38.3}$$

où

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \sigma \sqrt{\frac{\hbar |\mathbf{q}|}{2M c_{\text{ac}}}} \tag{38.4}$$

pour les interactions des électrons avec les ondes acoustiques longitudinales (voir § 34) ; σ est un paramètre définissant le potentiel de déformation (34.13) ; M la masse des atomes constituant la maille élémentaire du cristal ; c_{ac} la vitesse des ondes sonores longitudinales ;

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -\frac{e}{|\mathbf{q}|} \left(\frac{2\pi\Omega}{v\tilde{\varepsilon}}\right), \quad e > 0, \tag{38.4a}$$

pour les interactions de l'électron avec les vibrations optiques longitudinales dans les cristaux ioniques (voir § 36) ; $\tilde{\varepsilon}$ est un paramètre défini par l'expression (35.2) ; v le volume de la maille élémentaire ; Ω la fréquence des phonons optiques ;

$$\omega(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2/2m^* \tag{38.5}$$

*) Ici et dans la suite de ce paragraphe nous utilisons un système d'unités dans lequel $\hbar = 1$.

la dispersion des électrons de conduction au voisinage du centre de la zone de Brillouin dans l'approximation de la masse effective.

Plus bas, nous étudierons seulement les interactions des électrons avec les vibrations optiques longitudinales dans les cristaux ioniques et nous négligerons la dispersion des phonons optiques en posant $\Omega_q = \Omega$.

L'opérateur énergie (38.1) commute avec l'opérateur impulsion totale

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{+} b_{\mathbf{q}} \tag{38.6}$$

et avec l'opérateur du nombre total d'électrons

$$N_e = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}}. \tag{38.6a}$$

Par conséquent, le nombre d'électrons et l'impulsion totale sont des intégrales de mouvement et on peut utiliser leur valeur pour caractériser les valeurs propres et les vecteurs propres de l'hamiltonien (38.1). Le nombre de phonons ne se conserve pas. Dans ce qui suit nous considérerons seulement les états comportant un seul électron dans la bande de conduction.

Le vecteur d'état $| 0 \rangle$ décrit un système sans particules. Appelons *état vide* l'état d'un système sans phonons, d'énergie nulle avec un seul électron au bas de la bande de conduction. Il est caractérisé par le vecteur d'état $\Phi_0 \equiv a_0^{+} | 0 \rangle$, défini par l'égalité

$$a_{\mathbf{k}} | \Phi_0 \rangle = b_{\mathbf{q}} | \Phi_0 \rangle = 0$$

pour $\mathbf{q}, \mathbf{k} \neq 0$ quelconques.

Si l'on ne tient pas compte des interactions, les états excités du cristal sont caractérisés par les vecteurs d'état

$$a_{\mathbf{k}}^{+} (n_{\mathbf{q}}! n_{\mathbf{q}_1}! \ldots)^{-1/2} (b_{\mathbf{q}}^{+})^{n_{\mathbf{q}}} (b_{\mathbf{q}_1}^{+})^{n_{\mathbf{q}_1}} \ldots | 0 \rangle$$

pour $\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}_1, \ldots$ quelconques et les nombres entiers $n_{\mathbf{q}}, n_{\mathbf{q}_1}, \ldots$ Si

$$\max \omega (\mathbf{k}) - \min \omega (\mathbf{k}) > \Omega, \tag{38.6b}$$

de nombreux états sont dégénérés. Par exemple les vecteurs d'états $a_{\mathbf{k}}^{+} | 0 \rangle$ et $a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{+} b_{\mathbf{q}}^{+} | 0 \rangle$ correspondent à la même énergie si l'on a

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Omega.$$

A cause de cette dégénérescence, on ne peut pas utiliser la théorie des perturbations pour étudier les états énergétiques de l'hamiltonien (38.1). Dans ce qui suit, nous développons la méthode des transformations canoniques, proposée par l'auteur et Pestriakov [137, 138]. Cette méthode permet d'obtenir les valeurs de basse énergie d'un système d'excitations élémentaires à une particule, pour n'importe quelle valeur du paramètre d'interaction F de (38.3).

L'interaction (38.3) lève la dégénérescence. Dans le cristal apparaissent de nouvelles excitations élémentaires, constituées par une superposition complexe d'états monoélectroniques et phononiques antérieurs. On peut considérer par exemple que l'électron est entouré d'un nuage de phonons virtuels et qu'il se déplace dans le cristal accompagné d'une polarisation locale. La dispersion des nouvelles excitations élémentaires à une particule — des « électrons habillés », est telle que l'inégalité

$$E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}_1) < \Omega$$

soit satisfaite quelles que soient les valeurs de $\mathbf{k}$ et de $\mathbf{k}_1$ situées dans la première zone de Brillouin. Pour l'énergie d'excitation $E(\mathbf{k}) - \min E(\mathbf{k}) > \Omega$, les états du système ne sont pas des états stationnaires à une particule: ils peuvent se désintégrer en états à une particule plus simples *).

Les nouvelles excitations élémentaires à une particule (non dissociables) peuvent être obtenues en diagonalisant l'opérateur (38.1) par sa transformation canonique

$$\alpha_{\mathbf{k}} = e^{S(a, b)} a_{\mathbf{k}} e^{-S(a, b)}, \quad \beta_{\mathbf{q}} = e^{S(a, b)} b_{\mathbf{q}} e^{-S(a, b)}, \tag{38.7}$$

engendrée par l'opérateur antihermitien

$$S(a, b) \equiv \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{q}} - a^+_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} b^+_{\mathbf{q}}). \tag{38.8}$$

Les fonctions réelles $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ figurant dans (38.8) sont inconnues. Choisissons-les de telle sorte que l'hamiltonien, une fois exprimé en fonction des nouveaux opérateurs $\alpha_{\mathbf{k}}$ et $\beta^+_{\mathbf{q}}$ ne contienne pas de termes linéaires par rapport aux nouveaux opérateurs phononiques $\beta_{\mathbf{q}}$.

Pour transformer l'hamiltonien (38.1) en utilisant les nouveaux opérateurs, introduisons d'abord l'opérateur auxiliaire

$$\tilde{H}(\alpha, \beta) = e^{S(a, b)} H(a, b) e^{-S(a, b)}.$$

A l'aide de (38.7) nous obtenons

$$\tilde{H}(\alpha, \beta) = \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) \alpha^+_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}} \beta^+_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}} + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (\alpha^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{q}} - \alpha^+_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \beta^+_{\mathbf{q}}). \tag{38.9}$$

*) Lorsque l'on considère les interactions avec les phonons acoustiques, les énergies limites des excitations élémentaires monoélectroniques correspondent aux énergies $E(\mathbf{k})$ telles que la vitesse de l'électron soit comparable à la vitesse du son dans le cristal.

L'hamiltonien initial (38.1) s'exprime alors en fonction des nouveaux opérateurs α_k, β_q par la transformation unitaire

$$H(\alpha, \beta) = e^{-S(\alpha, \beta)} H(\alpha, \beta) e^{S(\alpha, \beta)}, \tag{38.10}$$

où

$$S(\alpha, \beta) = \sum_{k, q} \Phi_i(k, q) (\alpha^+_{k+q} \alpha_k \beta_q - \alpha^+_k \alpha_{k+q} \beta^+_q). \tag{38.11}$$

Nous nous intéressons seulement aux valeurs propres de (38.10) correspondant à des excitations monoélectroniques et monophononiques. C'est pourquoi nous omettrons dans (38.10) les termes contenant des produits de quatre opérateurs α_k ou plus, décrivant l'interaction résiduelle entre les nouvelles excitations élémentaires définies par des fonctions propres du type $\alpha^+_k \mid 0\rangle$ et $\alpha^+_{k-q}\beta^+_q \mid 0\rangle$, etc. A cette approximation près,

$$H(\alpha, \beta) = \sum_k E(k) \alpha^+_k \alpha_k + \sum_q \Omega_q \beta^+_q \beta_q +$$
$$+ \sum_{k, q} \Big(\Phi(k, q) \alpha^+_{k+q} \alpha_k \beta_q \Big\{ [\omega(k+q) - \omega(k) - \Omega] \Phi(k, q) +$$
$$+ \frac{F(k, q)}{\sqrt{N}} - [D(k+q) - D(k)] \Phi(k, q) \Big\} + \text{h.c.} \Big), \tag{38.12}$$

où

$$E(k) = \omega(k) - 2D(k) + \sum_q \Phi^2(k-q, q) [\omega(k-q) - \omega(k) + \Omega], \tag{38.13}$$

$$D(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q F(k-q, q) \Phi(k-q, q), \tag{38.14}$$

$$\Omega_q = \Omega \{1 + \sum [\Phi^2(k-q, q) - \Phi^2(k, q)] \alpha^+_k \alpha_k\} \approx \Omega. \tag{38.14a}$$

Egalant à zéro le facteur précédant les opérateurs linéaires en β_q dans (38.12) nous obtenons l'équation

$$[\omega(k+q) - \omega(k) - \Omega] \Phi(k, q) +$$
$$+ \frac{1}{\sqrt{N}} F(k, q) = \Phi(k, q) [D(k+q) - D(k)], \tag{38.15}$$

d'où l'on tire en première approximation

$$\Phi_1(k, q) = \frac{1}{\sqrt{N}} F(k, q) [\omega(k) + \Omega - \omega(k+q)]^{-1}. \tag{38.16}$$

Les équations (38.13) à (38.15) définissent la fonction $\Phi(k, q)$ et les énergies des nouvelles excitations élémentaires du système. Remplaçons dans (38.13) la fonction $\Phi(k, q)$ par l'expression appro-

chée (38.16), compte tenu de (38.14) nous obtenons alors:

$$E(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}) - D(\mathbf{k}). \tag{38.17}$$

Compte tenu de (38.17), l'équation (38.15) devient

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) [E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \Omega]^{-1}. \tag{38.18}$$

Substituons (38.18) dans (38.14). Nous obtenons une équation de dispersion non linéaire définissant l'énergie des nouvelles excitations élémentaires:

$$E(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} F^2(\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{q}) [E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \Omega]^{-1}. \tag{38.19}$$

Utilisant (38.7), il est facile d'établir le lien entre les états propres de l'hamiltonien complet (38.1) et l'hamiltonien H_0 (38.2)

$$\alpha_{\mathbf{k}}^+|0\rangle \approx \left[1 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \Phi^2(\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{q})\right] a_{\mathbf{k}}^+|0\rangle - \\ - \sum_{\mathbf{k}} \Phi(\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}^+|0\rangle, \tag{38.20}$$

$$\beta_{\mathbf{q}}^+|0\rangle = b_{\mathbf{q}}^+|0\rangle. \tag{38.21}$$

La relation (38.20) montre que la nouvelle excitation élémentaire créée par l'opérateur $\alpha_{\mathbf{k}}^+$ peut être assimilée à un électron se propageant avec une implulsion $\mathbf{k}$, entouré de phonons virtuels. C'est pourquoi l'état $\alpha_{\mathbf{k}}^+ | 0 \rangle$ sera appelé *électron « habillé »*.

Les états $\alpha_{\mathbf{k}}^+ | 0 \rangle$ et $\beta_{\mathbf{q}}^+ | 0 \rangle$ sont à une particule. Leurs énergies sont respectivement $E(\mathbf{k})$ et Ω, leurs impulsions $\mathbf{k}$ et $\mathbf{q}$. L'hamiltonien correspondant est

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \Omega \sum_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}}^+ \beta_{\mathbf{q}}. \tag{38.22}$$

On l'obtient par une diagonalisation partielle de l'hamiltonien complet (38.1).

L'équation (38.19) montre que, même pour une grande dispersion électronique:

$$\max \omega(\mathbf{k}) - \min \omega(\mathbf{k}) > \Omega,$$

et pour une grande force de liaison $F(\mathbf{q})$, les énergies $E(\mathbf{k})$ des nouvelles excitations élémentaires à une particule vérifient l'inégalité

$$\max E(\mathbf{k}) - \min E(\mathbf{k}) < \Omega. \tag{38.23}$$

C'est pourquoi les fonctions (38.18) définissant la transformation canonique (38.7) restent toujours bornées quelles que soient les

valeurs de $\mathbf{k}$ et de $\mathbf{q}$. Mais si l'on utilise la transformation canonique (38.10) avec les fonctions $\Phi_1(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ (38.16) contenant au dénominateur une énergie électronique non renormalisée $\omega(\mathbf{k})$, nous obtenons pour certaines valeurs de $\mathbf{k}$ et de $\mathbf{q}$ l'égalité

$$\omega(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \Omega = 0,$$

et la transformation canonique perd son sens. La transformation canonique de Fröhlich [139] permettant d'obtenir l'hamiltonien fondamental de la théorie de la supraconductivité (voir § 39) présente la même insuffisance.

En première approximation, l'équation de dispersion (38.19) devient

$$E_1(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} F^2(\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{q})\,[E_1(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \Omega]^{-1}, \tag{38.24}$$

qui est identique à l'équation de dispersion apparaissant à l'approximation monophononique dans la méthode des fonctions de Green [140, 141]. Dans ce cas cependant, à cause de la condition (38.6b), l'inégalité (38.23) pour la fonction $E_1(\mathbf{k})$ n'est pas toujours vérifiée.

Pour des états électroniques localisés, il n'y a pas de dispersion, c'est-à-dire $\omega(\mathbf{k}) = \omega_0$. Par conséquent, $F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = F(\mathbf{q})$ et les expressions (38.16), (38.14) et (38.17) sont remplacées respectivement par

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = F(\mathbf{q})/\Omega\sqrt{N}, \quad D = \frac{1}{N\Omega}\sum_{\mathbf{q}} F^2(\mathbf{q}),$$

$$E = \omega_0 - \frac{1}{N\Omega}\sum_{\mathbf{q}} F^2(\mathbf{q}).$$

Dans ce cas la transformation canonique (38.10), où

$$\tilde{H} = \omega_0 \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \Omega \sum_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}}^+ \beta_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} F(\mathbf{q})\,[\alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{q}} + \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{k}}^+]$$

et

$$S(\alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} F(\mathbf{q})\,[\alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{q}} - \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}}^+], \tag{38.25}$$

permet une représentation exacte de l'opérateur de Hamilton sous une forme diagonale

$$H(\alpha, \beta) = \left[\omega_0 - \frac{1}{\Omega N}\sum_{\mathbf{q}} F^2(\mathbf{q})\right] \sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \Omega \sum_{\mathbf{q}} \beta_{\mathbf{q}}^+ \beta_{\mathbf{q}}. \tag{38.26}$$

Dans [142, 143], on utilise une transformation canonique avec un opérateur antihermitien du type (38.25). Cependant cette transformation n'est valable que lorsque $\omega(\mathbf{k}) = \omega_0$.

On peut trouver la solution de l'équation intégrale non linéaire (38.19) par une méthode d'approximations successives:

$$E(\mathbf{k}) = \lim E_n(\mathbf{k}), \quad n \to \infty,$$

où

$$E_n(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} F^2(\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{q}) [E_n(\mathbf{k}) - E_{n-1}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \Omega]^{-1}$$

pour $E_0(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k})$.

Sur la figure 48 on a représenté la solution (obtenue dans [30]) de l'équation non linéaire (38.19) dans le cas unidimensionnel, lorsque $F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \Omega$ et $\omega(k) = \omega_0 - L \cos ka$. La valeur L/Ω est choisie égale à 2,5. L'interaction avec les phonons abaisse le bas de la zone de 0,6Ω environ et diminue l'étendue de la dispersion de 5Ω à 0,97Ω.

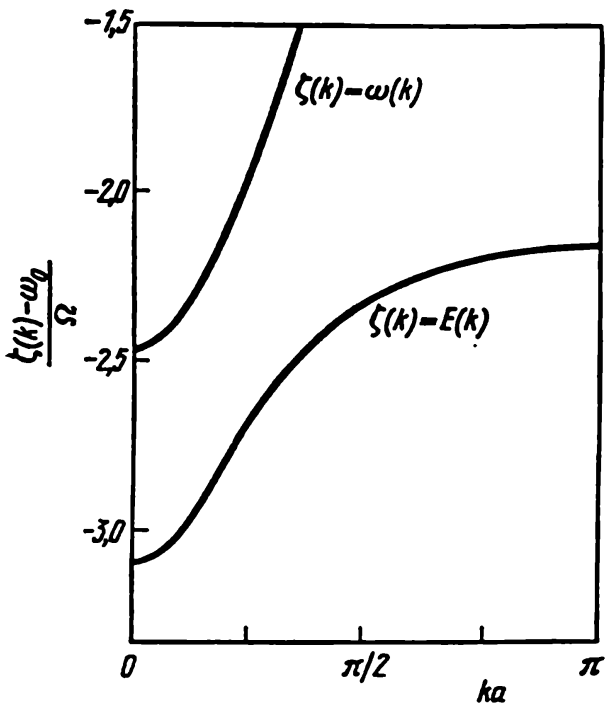


Fig. 48. Variation de l'énergie des états électroniques à une particule lors de l'interaction avec les phonons optiques.

$\omega(k) = \omega_0 - L \cos ka$, $L/\Omega = 2{,}5$.

§ 39. Supraconductivité

L'état supraconducteur de quelques métaux fut découvert en 1911 par Kamerlingh Onnes. La nature de ce phénomène remarquable resta longtemps inexpliquée. C'est seulement en 1950 que Fröhlich en proposa une interprétation basée sur l'interaction électron-phonon. La théorie microscopique de la supraconductivité fut établie dans les années cinquante par Bardeen, Cooper et Schrieffer [145 à 147], et par Bogolioubov [148, 149]. La supraconductivité est un remarquable exemple de manifestation d'effets quantiques à l'échelle macroscopique [150].

La propriété la plus surprenante des supraconducteurs consiste dans ce que leur résistance au passage du courant électrique est nulle: par exemple dans un solénoïde d'étain pur refroidi à une température voisine du zéro absolu, le courant se maintient pendant plusieurs années sans diminution sensible. Les dernières mesures de File et Mills [151] montrèrent que le courant pouvait circuler dans un solénoïde supraconducteur pendant 10^5 ans environ.

La température critique T_c de transition à l'état supraconducteur (pour des métaux et alliages) est comprise dans l'intervalle 0,1 à 21 K (voir tableau 13). La température critique la plus élevée (20,4 K) a été obtenue dans des composés Nb_3Al — Nb_3Ge.

Tableau 13

Quelques paramètres de métaux supraconducteurs

Métal	T_c, K	T_D, K	Δ, K
Cd	0,56	164	0,9
Al	1,2	375	2,4
Sn	3,75	195	6,0
Pb	7,22	96	15,9

T_c – température critique, T_D – température de Debye, Δ – largeur de la fente énergétique (en degrés de Kelvin).

En 1933, Meissner et Ochsenfeld [152] découvrirent que les supraconducteurs massifs étaient des diamagnétiques idéaux. Le champ magnétique y pénètre sur une faible profondeur, et il est expulsé de la masse restante du supraconducteur. Au zéro absolu, la profondeur de pénétration du champ magnétique dans Al, Sn, Pb est égale respectivement à 160, 340, 370 Å. Lorsque la température augmente, la profondeur de pénétration du champ magnétique augmente conformément à la loi

$$L(T) = L(0)\sqrt{1-(T/T_c)^4}.$$

Le phénomène d'expulsion du champ magnétique par le supraconducteur porte le nom d'*effet Meissner*. Cet effet n'existe que pour les champs magnétiques de faible intensité. Si le métal est dans l'état supraconducteur à la température T, il y a toujours un champ critique $B_c(T)$ au-dessus duquel le métal revient à l'état normal. Si l'on abaisse à nouveau la valeur du champ magnétique en dessous de la valeur critique, le métal redevient supraconducteur. La courbe définissant la variation du champ critique en fonction de la température est donnée par la loi empirique (fig. 49)

$$B_c(T) = B_c(0)\,[1 - T/T_c].$$

Pour développer les théories microscopiques il fallut créer des modèles phénoménologiques à deux fluides. Ces modèles — principalement le modèle de Gorter et Casimir [153] et le modèle de Ginsburg et Landau [154], ont joué un rôle primordial en construisant les bases de nos conceptions actuelles de la supraconductivité.

Il est à présent bien établi que l'état normal du métal diffère de l'état supraconducteur par le caractère du spectre énergétique électronique au voisinage de la surface de Fermi. Etudions d'abord l'état normal à basse température. Une excitation électronique correspond à une transition d'un état initial occupé $\mathbf{k}$ ($< k_F$) situé au-dessous de la surface de Fermi à un état final vide $\mathbf{k}_1$ ($> k_F$) situé au-dessus de la surface de Fermi. L'énergie nécessaire à la création de cette paire électron-trou est, dans le cas d'une surface de Fermi sphérique, égale à $E_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1} = \hbar^2 (\mathbf{k}_1^2 - \mathbf{k}^2)/2m$ *. Comme $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}_1$ sont voisins de la surface de Fermi, $E_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} \geqslant 0$.

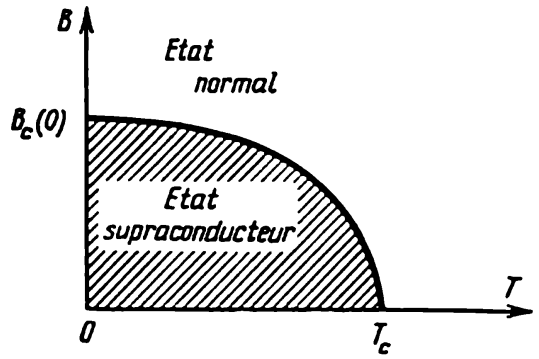


Fig. 49. Diagramme de phase de l'état supraconducteur dans le plan B — T.

La propriété la plus caractéristique d'un métal à l'état supraconducteur est que l'énergie d'excitation d'une paire électron-trou est toujours supérieure à une certaine grandeur 2Δ, appelée *énergie de couplage* *). Autrement dit, le spectre énergétique des excitations de faible énergie possède une fente. Par exemple, pour les métaux Hg, Pb, V, Nb, la valeur de 2Δ est égale à l'énergie d'agitation thermique pour des températures égales à 18 K, 29 K, 18 K et 30 K.

La valeur de l'énergie de couplage est mesurée directement à partir de l'expérience ; en étudiant la variation exponentielle de la chaleur spécifique $\sim \exp(-\Delta/\Theta)$, l'absorption du rayonnement électromagnétique (seules les fréquences $\hbar\omega \geqslant 2\Delta$ sont absorbées), en étudiant l'affaiblissement exponentiel des ondes sonores, etc.

Cooper fut, semble-t-il, le premier à montrer l'existence probable d'une fente énergétique dans le spectre d'excitations élémentaires [145]. Il montra que l'état fondamental du cristal, correspondant à des états monoélectroniques remplis jusqu'au niveau de Fermi, devient instable dès qu'une faible attraction s'exerce entre les électrons. Cette attraction peut conduire à la formation de paires (*effet Cooper*). Pour séparer les électrons de cette paire, il faut fournir une énergie du même ordre de grandeur que la fente énergétique. Les électrons de la paire sont assez loin l'un de l'autre ($\sim 10^{-4}$ cm),

*) On connaît cependant des exemples où la supraconductivité n est pas liée à la présence d'une fente dans le spectre des excitations élémentaires [155 à 157]. Le phénomène est dû alors aux inhomogénéités du cristal : surface, impuretés magnétiques et autres [158]. Dans le cas le plus simple on parle de « *supraconductivité de surface* ».

c'est pourquoi, dans le volume occupé par une paire donnée on peut trouver les centres de masse de 10^6 autres paires.

Dans un gaz électronique habituel, les seules interactions électroniques sont les répulsions coulombiennes. Dans un métal, les électrons entrent en interaction avec les charges ioniques positives qui masquent la répulsion coulombienne entre les électrons. Dans certaines conditions, le déplacement des ions de leurs positions d'équilibre peut faire apparaître entre les électrons un nuage de charge positive. Ce nuage crée une attraction entre les électrons, dont la valeur dépend de la fréquence d'oscillation des ions. Comme cette fréquence dépend de la masse des ions, deux isotopes métalliques différents doivent avoir des températures de transitions dans l'état supraconducteur différentes. Cet *effet isotopique* fut découvert expérimentalement [159, 160]. Cette découverte confirma l'hypothèse de Fröhlich [144], selon laquelle les vibrations de réseau contribuent principalement aux interactions électron-électron.

Dans ce qui suit, nous considérons seulement les idées de base de la théorie de la supraconductivité, pour des courants faibles, en l'absence de champ magnétique. Pour une documentation plus complète nous recommandons les livres [161 à 165].

39.1. Interaction effective entre électrons, liée aux phonons du métal. Fröhlich [144] a montré que l'interaction des électrons avec les phonons pouvait conduire à une interaction effective entre électrons. Nous développons dans ce qui suit les bases de sa théorie.

Dans un réseau idéal, le mouvement de l'électron dans la bande de conduction est défini par la fonction de Bloch (voir § 19)

$$\varphi_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{r})\,\chi_\sigma. \tag{39.1}$$

Cette fonction représente une onde plane modulée par la fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ vérifiant la condition de périodicité $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{n})$, où $\mathbf{n}$ est un vecteur du réseau, $\mathbf{k}$ le vecteur d'onde ; χ_σ est la fonction de spin. Sa forme explicite ainsi que celle de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ n'a pas d'importance pour la suite.

La fonction d'onde électronique de tout le métal, contenant N électrons dans le volume V, est un produit antisymétrisé de N fonctions $\varphi_{\mathbf{k},\sigma}$. L'état fondamental correspond au remplissage des états situés, dans l'espace $\mathbf{k}$, à l'intérieur de la surface de Fermi. Supposons que cette surface est loin des limites de zone et qu'elle est isotrope : on la suppose sphérique de rayon k_0. Une excitation fait passer un électron de l'état $|\mathbf{k}| < k_0$ à l'état $|\mathbf{k}| > k_0$.

Si $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ est l'énergie d'un état électronique de quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$, dans la représentation de deuxième quantification, l'hamiltonien du système électronique (à une constante près) sera

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a^+_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{39.2}$$

où $a^+_{k\sigma}$ et $a^+_{k\sigma}$ sont les opérateurs de Fermi de création et d'annihilation des quasi-particules.

Pour déterminer l'opérateur d'interaction avec les phonons du métal, nous supposerons que, pour un déplacement ξ_n du n-ième ion positif du réseau, l'énergie d'interaction de l'électron avec le réseau $\sum_n w(r-n)$ varie de la grandeur $\sum_n \xi_n \nabla_n w(r-n)$. Par conséquent, en deuxième quantification, l'opérateur d'interaction électron-phonon sera

$$H_{int} = \int \hat{\Psi}^+(r) \sum_n \hat{\xi}_n [\nabla_n w(r-n)] \hat{\Psi}(r)\, d^3r =$$

$$= -\int \hat{\Psi}^+(r) \sum_n w(r-n)(\nabla_n \hat{\xi}_n) \hat{\Psi}(r)\, d^3r. \qquad (39.3)$$

$\hat{\Psi}$ est un opérateur que l'on peut exprimer à partir de l'opérateur de Fermi $a_{k\sigma}$ et la fonction de Bloch (39.1):

$$\hat{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{k,\sigma} a_{k\sigma} e^{ikr} u_k(r) \chi_\sigma. \qquad (39.4)$$

L'opérateur du déplacement des ions $\hat{\xi}_n$ est donné par (7.22). Par conséquent

$$(\nabla_n \hat{\xi}_n) = i \sum_q \sqrt{\frac{\hbar q}{2MNs}} (b_q e^{iqn} - b^+_q e^{-iqn}), \qquad (39.5)$$

où b_q, b^+_q sont des opérateurs de Bose ; s est la vitesse de l'onde sonore longitudinale, correspondant au vecteur d'onde q, puisque seules les ondes longitudinales contribuent à (39.5). Pour ces ondes nous avons $\omega(q) = sq$.

Substituons (39.4) et (39.5) dans (39.3) ; sachant que la somme $\sum_n \exp(iQn)$ est égale à N si $Q = 0$, et nulle si $Q \neq 0$, nous obtenons l'expression finale des opérateurs d'interaction électron-phonon dans la représentation des nombres d'occupation

$$H_{int} = \sum_{q,\sigma} H_{q\sigma}, \quad H_{q\sigma} = \frac{iD(q)}{\sqrt{N}} b_q \rho^+_{q\sigma} + \text{h.c.}, \qquad (39.6)$$

où

$$\rho^+_{q\sigma} \equiv \sum_k a^+_{k-q,\sigma} a_{k\sigma} \qquad (39.7)$$

représente la somme des produits d'opérateurs de Fermi ;

$$D(q) = \left(\frac{\hbar q}{2Mvs}\right)^{1/2} \int_\Omega u^*_{k-q} w u_k\, d^3r$$

est une grandeur petite caractérisant l'interaction électron-phonon. L'intégration est étendue à une maille élémentaire. Les lettres « h.c. » dans (39.6) et dans les expressions suivantes représentent les termes hermitiques conjugués des précédents.

L'opérateur d'interaction (39.6) ne dépend pas de l'état de spin de l'électron, ainsi par la suite nous omettrons l'indice de spin σ dans toutes les expressions.

Pour obtenir l'opérateur d'interaction sous la forme (39.6), nous avons dû faire plusieurs hypothèses : les ions du réseau oscillent comme un tout ; D (q) ne dépend que de q et non du vecteur k ; les vibrations des ions se séparent en vibrations transversales et longitudinales pour toutes les valeurs de q. Pour cette raison, dans l'expression (39.6), on ne tient compte que des phonons longitudinaux. Lorsqu'on ne fait pas ces simplifications, le calcul est beaucoup plus complexe. Ce calcul serait justifié si l'on voulait obtenir un résultat quantitatif.

Les états énergétiques des électrons et des phonons sont modifiés par l'interaction. Nous nous intéresserons seulement au comportement des électrons. Pour rendre compte des modifications dans le spectre de phonons, on se contentera d'une valeur expérimentale s de la vitesse du son.

Le système électronique en interaction avec les phonons est décrit par l'opérateur de Hamilton

$$H' = H_0 + H_{\text{int}}, \quad H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}} + \hbar \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{+} b_{\mathbf{q}}. \tag{39.8}$$

H_{int} est défini par la formule (39.6).

D'après Fröhlich [144], pour évaluer le rôle des interactions électron-phonon, il convient de transformer l'opérateur H' (39.8) de manière à éliminer la plus grande partie de l'opérateur d'interaction. On pose alors

$$H = e^{-iS} H' e^{iS} = H' + i[H', S] - \frac{1}{2}[[H', S], S] + \ldots \tag{39.9}$$

L'opérateur de transformation S, qui contient l'interaction faible, est choisi sous la forme

$$S = S^{+} = \sum_{\mathbf{q}} S_{\mathbf{q}}, \quad S_{\mathbf{q}} = \gamma_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + \gamma_{\mathbf{q}}^{+} b_{\mathbf{q}}^{+}, \tag{39.10}$$

avec

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{q})\, a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}. \tag{39.11}$$

Les fonctions Φ (k, q) traduisent le caractère des interactions électron-phonon. Leur forme explicite sera définie plus loin.

Substituons (39.8) et (39.10) dans (39.9). Compte tenu de (39.6), rassemblons sous le même signe de sommation les termes du même

ordre de petitesse

$$H = H_0 + \sum_q \{i[H_0, S_q] + H_q\} + \\ + i \sum_q \left[\left(\frac{i}{2}[H_0, S_q] + H_q\right), S_q\right] + \ldots \quad (39.12)$$

On peut alors calculer facilement l'opérateur (39.12) en précisant au préalable quelques règles de commutation. Les opérateurs de Fermi a_k, a_k^+, qui commutent avec les opérateurs de Bose b_q, vérifient aussi

$$[a_k^+ a_l, a_m^+ a_n] = \delta_{lm} a_k^+ a_n - \delta_{kn} a_m^+ a_l. \quad (39.13)$$

En utilisant (39.11) et (39.13) nous pouvons calculer au préalable les commutateurs

$$[a_k^+ a_k, \gamma_q] = \Phi(k, q) a_k^+ a_{k-q} - \Phi(k+q, q) a_{k+q}^+ a_k,$$
$$[a_{k-q}^+ a_k, \gamma_q] = \Phi(k, q)(a_{k-q}^+ a_{k-q} - a_k^+ a_k),$$
$$[a_k^+ a_{k-q}, \gamma_q] = \Phi(k-q, q) a_k^+ a_{k-2q} - \Phi(k+q, q) a_{k+q}^+ a_{k-q},$$
$$[b_q^+ b_q, b_q] = -b_q.$$

Les relations trouvées permettent de calculer dans (39.12) les termes linéaires par rapport à l'énergie d'interaction

$$i[H_0, S_q] + H_q = \\ = i\left[\sum_k (e_k - e_{k-q} + \hbar\Omega_q)\Phi(k, q) + \frac{D(q)}{\sqrt{N}}\right] b_q a_q^+ a_{k-q} + \text{h.c.} \quad (39.14)$$

Choisissons les fonctions $\Phi(k, q)$ pour que toutes les expressions (39.14) s'annulent, soit

$$\Phi(k, q) = -\frac{D(q)}{\sqrt{N}}(e_k - e_{k-q} + \hbar\Omega_q)^{-1}. \quad (39.15)$$

En utilisant l'expression (39.15) on trouve

$$\frac{i}{2}[H_0, S_q] + H_q = \frac{i}{2\sqrt{N}} \sum_k D(q) b_q a_k^+ a_{k-q} + \text{h.c.}$$

Par conséquent,

$$H_{int} = i \sum_q \left[\left(\frac{i}{2}[H_0, S_q] + H_q\right), S_q\right] = \\ = -\frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{k, q} \{D(q)[b_q a_k^+ a_{k-q}, \gamma b_q^+] - D^*(q)[b_q a_{k-q}^+ a_k, \gamma b_q] + \text{h.c.}\}.$$

En utilisant les expressions (39.11) et (39.15), nous obtenons la valeur moyenne de cet opérateur dans l'état vide de phonons

$$\langle 0_{ph}|H_{int}|0_{ph}\rangle = \frac{1}{N}\sum_{k,q}\frac{|D(q)|^2 a_k^+ a_{k-q} a_{k-q}^+ a_k \hbar\Omega_q}{(\varepsilon_k-\varepsilon_{k-q})^2-(\hbar\Omega_q)^2}. \qquad (39.16)$$

Les transformations de Fröhlich n'ont un sens que si les fonctions (39.15) sont petites. Dans le cas contraire, la série (39.9) diverge. Pour élargir le domaine de validité du résultat obtenu, il convient, comme au § 38, de remplacer dans l'expression (39.15) l'énergie ε_k des électrons par l'énergie E_k renormalisée. Cette énergie est solution de l'équation non linéaire

$$E_k-\varepsilon_k=\frac{1}{N}\sum_q |D(q)|^2 [E_k-E_{k-q}-\hbar\Omega_q]^{-1}.$$

La sommation (39.16) peut servir au calcul de la partie de H_{int} ne comportant pas de valeurs de q pour lesquelles le dénominateur (39.15) est voisin de zéro. En éliminant de $H_{int}^{(q)}$ les termes pour lesquels (39.16) n'a pas de sens, l'hamiltonien des électrons du métal (au carré du paramétre d'interaction près) dans l'état sans phonon (basse température) devient

$$H=\sum_k \varepsilon_q a_k^+ a_k+\frac{\hbar}{N}\sum_{k,q}^{(q)}\frac{|D(q)|^2\Omega_q a_k^+ a_{k-q} a_{k-q}^+ a_k}{(\varepsilon_k-\varepsilon_{k-q})^2-(\hbar\Omega_q)^2}+H_{int}^{(q)}. \qquad (39.17)$$

Le deuxième terme de (39.17) peut être interprété comme l'énergie d'interaction entre électrons, déterminée par un échange de phonons virtuels. Chacun des termes de la somme correspond à une interaction entre deux électrons de quasi-impulsions $\hbar\mathbf{k}$ et $\hbar\mathbf{k}' = \hbar(\mathbf{k}-\mathbf{q})$. Cette interaction correspond à une attraction si $|\varepsilon_{k-q}-\varepsilon_k| < \hbar\Omega_q$. Comme $\varepsilon_k = \varepsilon_{-k}$, le dénominateur de la somme (39.17) prend la valeur minimale $-(\hbar\Omega_q)^2$ pour des électrons d'impulsions opposées $\mathbf{k}' \equiv \mathbf{k}-\mathbf{q} = -\mathbf{k}$. Dans ce cas l'attraction entre les électrons sera maximale.

A cause du principe de Pauli, l'électron doit passer d'un état $\mathbf{k}$ à un état $\mathbf{k}' = \mathbf{k}-\mathbf{q}$ vide. Au zéro absolu, cet état doit donc être situé au-delà de la surface de Fermi. Par conséquent, la condition $\varepsilon_k \approx \varepsilon_{k'}$ dans (39.17) ne peut être réalisée que par des électrons d'énergie voisine de l'énergie de Fermi : $\varepsilon_k \approx \varepsilon_{k'} \approx \varepsilon_F$.

39.2 *. La transformation canonique de Bogolioubov dans la théorie de la supraconductivité. Dans la théorie de la supraconductivité, on tient compte seulement des interactions effectives maximales entre les électrons, dans des états sans phonons réels. On néglige alors tous les autres termes de l'hamiltonien (39.17). Lorsque l'on tient compte du spin, les interactions les plus fortes ont lieu entre

deux électrons de quasi-impulsions et de spins opposés. En effet seuls deux électrons de spins opposés peuvent s'approcher l'un de l'autre. On choisit donc pour hamiltonien du métal (N électrons dans un volume V)

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} e(\mathbf{k})\, a^+_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma} - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a^+_{\mathbf{k}'\sigma} a^+_{-\mathbf{k}',-\sigma} a_{-\mathbf{k},-\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (39.18)$$

où $v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ est la transformée de Fourier de l'énergie d'interaction de deux électrons;

$$e(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} - \mu\ ; \quad (39.19)$$

μ est défini par

$$N = \langle \ldots \left| \sum_{\mathbf{k}\sigma} a^+_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma} \right| \ldots \rangle.$$

Le potentiel chimique μ a été introduit par l'intermédiaire de (39.19) dans l'hamiltonien (39.18) afin de ne pas introduire la condition supplémentaire de constance du nombre de particules

$$N = \sum_{\mathbf{k}\sigma} a^+_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Les termes correspondant aux deux valeurs du spin σ contribuent de la même manière à l'hamiltonien (39.18). On peut donc écrire

$$H = 2 \sum_{\mathbf{k}} e(\mathbf{k})\, a^+_{\mathbf{k}\,1/2} a_{\mathbf{k}\,1/2} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a^+_{\mathbf{k}'\,1/2} a^+_{-\mathbf{k}',-1/2} a_{-\mathbf{k},-1/2} a_{\mathbf{k}\,1/2}. \quad (39.20)$$

Pour étudier le spectre des valeurs propres de cet opérateur, nous utilisons la transformation canonique de Bogolioubov pour les opérateurs de Fermi

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}\,1/2} &= u_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} A^+_{\mathbf{k}1}, \\ a_{-\mathbf{k},-1/2} &= u_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}1} - v_{\mathbf{k}} A^+_{\mathbf{k}0}, \end{aligned} \quad (39.21)$$

où $u_{\mathbf{k}}$ et $v_{\mathbf{k}}$ sont des fonctions réelles, symétriques par rapport à la transformation $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$ et vérifiant la relation

$$u^2_{\mathbf{k}} + v^2_{\mathbf{k}} = 1. \quad (39.22)$$

Cette condition étant satisfaite, les nouveaux opérateurs $A_{\mathbf{k}0}$ et $A_{\mathbf{k}1}$ vérifient les relations habituelles de commutation des opérateurs de Fermi.

Utilisant la transformation (39.21) on peut exprimer l'hamiltonien (39.20) en fonction des nouveaux opérateurs

$$H = E_0 + H^0_0 + H_1 + H_2,$$

où

$$E_0 = 2\sum_{\mathbf{k}} e(\mathbf{k}) v_{\mathbf{k}}^2 - \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \tag{39.23}$$

est une constante indépendante des opérateurs de Fermi et correspondant à l'énergie de l'état fondamental;

$$H_0^0 = \sum_{\mathbf{k}} \left[e(\mathbf{k})(u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) + \frac{2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}}{V}\sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \right] (A_{\mathbf{k}0}^+ A_{\mathbf{k}0} + A_{\mathbf{k}1}^+ A_{\mathbf{k}1}) \tag{39.24}$$

représente la partie diagonale de l'hamiltonien ;

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}} \left[2e(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - \frac{1}{V}(u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \right] (A_{\mathbf{k}0}^+ A_{\mathbf{k}1}^+ + A_{\mathbf{k}1} A_{\mathbf{k}0}) \tag{39.25}$$

est la partie non diagonale de l'hamiltonien, contenant les produits de deux opérateurs de Fermi. L'opérateur H_2 contient les produits de quatre nouveaux opérateurs de Fermi. On peut le négliger lorsqu'on étudie les états excités de faible énergie.

Jusqu'à présent les fonctions réelles $u_{\mathbf{k}}$ et $v_{\mathbf{k}}$ de la transformation canonique étaient quelconques (la condition (39.22) restant satisfaite). Choisissons-les à présent de manière à annuler l'opérateur (39.25). Pour cela ces fonctions doivent vérifier l'égalité

$$2e(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V}(u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'}. \tag{39.26}$$

On s'aperçoit que cette égalité est en même temps la condition de minimum de l'énergie de l'état fondamental (39.23), compte tenu de l'équation supplémentaire (39.22).

Introduisons la notation

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \tag{39.27}$$

les égalités (39.26) et (39.22) nous permettent alors d'exprimer les inconnues $u_{\mathbf{k}}$ et $v_{\mathbf{k}}$ en fonction de $e(\mathbf{k})$ et $\Delta_{\mathbf{k}}$

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{e(\mathbf{k})}{V\sqrt{\Delta_{\mathbf{k}}^2 + e^2(\mathbf{k})}}\right], \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{e(\mathbf{k})}{V\sqrt{\Delta_{\mathbf{k}}^2 + e^2(\mathbf{k})}}\right]. \tag{39.28}$$

Substituons les expressions obtenues dans (39.26). Nous obtenons une équation non linéaire définissant la grandeur $\Delta_{\mathbf{k}}$:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}'} \frac{v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\Delta_{\mathbf{k}'}}{V\sqrt{\Delta_{\mathbf{k}'}^2 + e^2(\mathbf{k}')}}. \tag{39.29}$$

La valeur de $\Delta_{\mathbf{k}}$ dépend du spectre énergétique $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ des états monoélectroniques, en l'absence d'interactions, par l'intermédiaire du potentiel chimique μ et des fonctions $v_{\mathbf{kk}'}$ définies par les forces d'interaction entre les électrons.

Substituons les valeurs (39.27) et (39.28) dans (39.24). La partie diagonale de l'hamiltonien devient

$$H_0^0 = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{e^2(\mathbf{k}) + \Delta_{\mathbf{k}}^2}\,(A_{\mathbf{k}0}^+ A_{\mathbf{k}0} + A_{\mathbf{k}1}^+ A_{\mathbf{k}1}). \tag{39.30}$$

Ainsi, compte tenu des interactions, le spectre des excitations électroniques élémentaires est donné par la fonction

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{e^2(\mathbf{k}) + \Delta_{\mathbf{k}}^2}. \tag{39.31}$$

Pour chaque valeur de la quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$, il y a deux types d'excitations élémentaires, définies par les opérateurs de création $A_{\mathbf{k}0}^+$ et $A_{\mathbf{k}1}^+$.

La modification du spectre monoélectronique, apportée par l'interaction, est déterminée par la grandeur $\Delta_{\mathbf{k}}$, racine de l'équation (39.29). Etudions maintenant cette équation. Une solution triviale est $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, que l'on peut encore écrire $u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = 0$. On propose alors de choisir $u_{\mathbf{k}}$ et $v_{\mathbf{k}}$ de telle sorte que

$$\begin{aligned} &u_{\mathbf{k}} = 1, \quad v_{\mathbf{k}} = 0, \quad \text{si} \quad e(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} - \mu > 0; \\ &u_{\mathbf{k}} = 0, \quad v_{\mathbf{k}} = 1, \quad \text{si} \quad e(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*} - \mu < 0. \end{aligned} \tag{39.32}$$

Afin de déterminer les propriétés de cette solution considérons la transformation canonique inverse de (39.21):

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{k}0} &= u_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\,1/2} - v_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\,-1/2}^+, \\ A_{\mathbf{k}1} &= u_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k},\,-1/2} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\,1/2}^+. \end{aligned} \tag{39.33}$$

Par conséquent, pour des valeurs de (39.32) situées en dehors de la sphère de Fermi ($e(\mathbf{k}) > 0$) les opérateurs $A_{\mathbf{k}0} = a_{\mathbf{k},\,1/2}$, $A_{\mathbf{k}1} = a_{-\mathbf{k},\,-1/2}$. Ils annihilent donc des électrons occupant respectivement les états ($\mathbf{k}$, 1/2) et ($-\mathbf{k}$, $-1/2$). A l'intérieur de la sphère de Fermi ($e(\mathbf{k}) < 0$), ces opérateurs deviennent $A_{\mathbf{k}0} = -a_{-\mathbf{k},\,-1/2}^+$, $A_{\mathbf{k}1} = a_{\mathbf{k},\,1/2}^+$. Ils correspondent donc à la création d'électrons (ou à l'annihilation de trous) dans les états ($-\mathbf{k}$, $-1/2$) et ($\mathbf{k}$, 1/2). Par conséquent la transformation (39.33) est équivalente au passage à la représentation par trous considérée au § 21.1. Dans les états correspondant à la solution triviale $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$ de l'équation (39.29), le spectre des états monoélectroniques est inchangé, puisque $E(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k})$. Dans ce cas le métal reste à l'état normal et présente une résistance au passage du courant.

Pour les forces d'attraction entre électrons assez importantes, lorsqu'on a

$$\frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}_1}{}' \frac{\nu_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}}{|e(\mathbf{k}_1)|} > 1,$$

l'équation (39.29) admet encore une solution non triviale $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$. A basse température, lorsque $p\hbar\mathbf{k}_0 < m^*\Delta$ ($\mathbf{k}_0$ est le vecteur d'onde de la surface de Fermi, $\mathbf{p}$ est l'impulsion moyenne de l'électron participant au courant), le métal ne présente aucune résistance.

Calculons $\Delta_{\mathbf{k}}$ dans le cas le plus simple. Nous supposerons que $\nu_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}$ est égal à la valeur constante ν lorsque $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}_1$ sont situés dans l'intervalle $\mathbf{k}_0-\mathbf{q}$, $\mathbf{k}_0+\mathbf{q}$, et égal à zéro lorsque $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}_1$ sont en dehors de cet intervalle. Dans ce cas d'après (39.27), dans l'intervalle considéré, $\Delta_{\mathbf{k}}$ est constant ($\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$) et l'équation (39.29) devient

$$1 = \frac{\nu}{2V}\sum_{\mathbf{k}}{}' [\Delta^2 + e^2(\mathbf{k})]^{-1/2}, \quad \mathbf{k}_0 - \mathbf{q} \leqslant \mathbf{k} \leqslant \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}. \tag{39.34}$$

Si Δ est supérieur à la distance entre deux sous-niveaux voisins de la bande de conduction $e(\mathbf{k})$, la somme (39.34) peut être transformée en intégrale selon la loi

$$\sum_{\mathbf{k}}{}' \ldots = (2\pi)^{-3} V \int \ldots d^3k.$$

Posant $\mu = \hbar^2\mathbf{k}_0^2/2m^*$, nous obtenons

$$e(\mathbf{k}) \approx \hbar^2\mathbf{k}_0(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/m^*.$$

Par suite, $d^3k = 4\pi k_0^2 dk$. L'égalité (39.34) devient

$$1 = \frac{\nu k_0^2}{4\pi}\int_{-q}^{q}{}' \left[\Delta^2 + \left(\frac{\hbar^2 k_0}{m^*}\xi\right)^2\right]^{-1/2} d\xi.$$

Calculons l'intégrale et résolvons l'équation obtenue par rapport à Δ. Nous obtenons

$$\Delta = \frac{2\hbar^2 k_0 q}{m^*}\,\frac{\exp(-G/\nu)}{1-\exp(-G/\nu)}, \quad G = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m^* k_0}. \tag{39.35}$$

Cette expression (39.35) ne peut être obtenue par la méthode des perturbations, dans laquelle l'interaction entre les électrons jouerait le rôle du potentiel perturbateur. En effet, l'énergie otenue par la méthode des perturbations se présente sous la forme d'un développement en fonction des puissances successives de la petite interaction ν, et la grandeur Δ tend vers zéro comme $\exp(-G/\nu)$: pour les petites valeurs de ν, cette grandeur ne peut être développée en série.

Pour expliquer le sens physique de la grandeur Δ, exprimons l'énergie de l'état fondamental E_0 en fonction de Δ. Substituons (39.27) et (39.28) dans (39.23). Nous trouvons

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}}{}' \frac{\varepsilon(\mathbf{k})\left[\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k})+\Delta_{\mathbf{k}}^2}-\varepsilon(\mathbf{k})\right]-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k})+\Delta_{\mathbf{k}}^2}}.$$

Si $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, $E_0 = 0$ et les fonctions de la transformation canonique se ramènent à (39.32), c'est-à-dire au cas de la solution triviale de (39.29). Si $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$, $E_0 < 0$. Donc, lorsque $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$, la solution non triviale de (39.29) est énergétiquement plus favorable que la solution triviale.

Les états excités du système correspondent à la « création » d'une quasi-particule dont la dépendance $E(\mathbf{k})$ répond à la formule (39.31). En posant $\mu = \hbar^2\mathbf{k}_0^2/2m^*$ cette loi de dispersion devient

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*}\sqrt{(\mathbf{k}^2-\mathbf{k}_0^2)^2+\left(\frac{2m^*\Delta_{\mathbf{k}}}{\hbar^2}\right)^2}. \qquad (39.36)$$

Lorsque la différence $\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}_0^2$ est grande, la dépendance de l'énergie en fonction de la quasi-impulsion est la même que pour une particule libre de masse m^*. Cependant, lorsque $|\mathbf{k}|$ se rapproche de $|\mathbf{k}_0|$ (vecteur d'onde limite de la surface de Fermi), l'énergie d'excitation ne tend pas vers zéro, mais vers la limite finie

$$\lim E(\mathbf{k}) = \Delta_{\mathbf{k}_0} \text{ pour } |\mathbf{k}| \to |\mathbf{k}_0|.$$

Par conséquent la grandeur $\Delta_{\mathbf{k}_0}$ détermine la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excités du système d'électrons. Si $\Delta_{\mathbf{k}_0} \neq 0$, le système présente une fente énergétique et l'état fondamental est plus stable vis-à-vis d'une action extérieure. Le système électronique ne peut recevoir ou fournir de l'énergie que par quantités finies déterminées, qui ne sont pas inférieures à $\Delta_{\mathbf{k}_0}$.

Lorsque $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$, les fonctions (39.28) de la transformation canonique sont toutes les deux différentes de zéro. Les nouveaux opérateurs de Fermi A^+ et A correspondant respectivement à la création et à l'annihilation de nouvelles quasi-particules ne représentent ni des électrons ni des trous dans l'approximation monoélectronique, mais une superposition d'états des deux types. Ces excitations élémentaires sont des états collectifs d'un système de deux électrons fortement couplés. La diffusion (le freinage) des électrons nécessite la dissociation de la paire électronique. Par conséquent cette diffusion n'est possible que lorsque l'énergie cinétique des électrons liée à l'apparition du courant électrique devient supérieure à l'énergie de dissociation de la paire. Si $\mathbf{p}$ est l'impulsion moyenne de l'électron dans le courant, la variation d'énergie $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*$

est en valeur absolue égale à $\mathbf{p}\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\hbar \partial \mathbf{k}} = \mathbf{p}\hbar\mathbf{k}/m^*$. Comme $k \leqslant k_0$, la supraconductivité sera observée lorsque $\mathbf{p}\hbar\mathbf{k}_0/m^* < \Delta$.

L'état supraconducteur apparaît seulement pour les métaux dont l'énergie d'interaction électron-phonon est assez grande. Par ailleurs, plus l'interaction électron-phonon est forte, plus la résistance du métal dans l'état normal est élevée, puisque dans ce cas la probabilité de diffusion de l'électron avec émission ou absorption de phonons est grande. Ceci explique qualitativement pourquoi de bons conducteurs (l'argent, le cuivre, l'or) ne présentent pas de propriétés supraconductrices. Une interaction électron-phonon forte, à l'origine d'une résistance élevée dans l'état normal, favorise la formation de l'état supraconducteur pour lequel la résistance est nulle.

Nous avons étudié plus haut les aspects principaux d'une microthéorie de la supraconductivité sans tenir compte des interactions coulombiennes entre les électrons. Une théorie conséquente de la supraconductivité des métaux tenant compte de cet effet a été développée par Bogolioubov [148, 149]. Cette théorie est exposée dans les travaux [165, 166].

CHAPITRE VIII

ABSORPTION OPTIQUE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

§ 40. Structure des bords de la bande de valence et de la bande de conduction de quelques semi-conducteurs

Nombre de matériaux sont des semi-conducteurs. Les plus utilisés actuellement dans les applications techniques sont le germanium et le silicium. A l'état pur, ces cristaux monoatomiques sont déjà des semi-conducteurs, puisque le bord inférieur de la bande de conduction y est séparé du bord supérieur de la bande de valence par une barrière énergétique relativement faible. Quelques semi-conducteurs sont des composés chimiques binaires, par exemple les semi-conducteurs du type $A_{III}\,B_V$ sont constitués d'un élément du groupe trois et d'un élément du groupe cinq de la classification périodique.

La conduction, liée aux électrons et aux trous apparaissant par suite de transitions d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, est appelée *conductibilité intrinsèque*. La plupart des autres semi-conducteurs sont dopés, c'est-à-dire contiennent certaines impuretés atomiques. Ils présentent une *conductibilité extrinsèque* ou *conductibilité d'impureté* parce que leur conductibilité est fonction de la nature et de la quantité des impuretés.

De nombreuses propriétés (électriques, optiques, etc.) des semi-conducteurs dépendent de la structure des bords de la bande de conduction et de la bande de valence. Etudions quelques exemples de structures bien connues.

Le silicium (Si). Le cristal de silicium a une structure de type diamant, de syngonie cubique. L'atome de Si possède 14 électrons répartis dans la configuration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$. Dans le cristal les huit niveaux $3s$, $3p$ se séparent en deux sous-groupes contenant chacun quatre niveaux. Les quatre niveaux inférieurs sont entièrement occupés par des électrons et constituent la bande de valence. Sur la figure 50 on a représenté les variations de l'énergie des électrons des trois branches de la bande de valence au voisinage de $\mathbf{k} \approx 0$ pour deux directions du vecteur d'onde : le long de l'arête [100] et le long de la diagonale [111]. A cause des propriétés de symétrie, il y a six directions équivalentes à [100] et huit équivalentes à [111]. L'énergie maximale des électrons de la bande de valence correspond au centre de la zone

de Brillouin ($\mathbf{k} = 0$). La courbure différente des deux branches supérieures de la bande de valence, tangentes au point $\mathbf{k} = 0$ (l'une d'entre elles est doublement dégénérée), est due à ce que les trous dans la bande de valence présentent deux masses effectives différentes : lourde $m_{t1}^* = 0{,}52\ m$ et légère $m_{t2}^* = 0{,}16\ m$, où m est

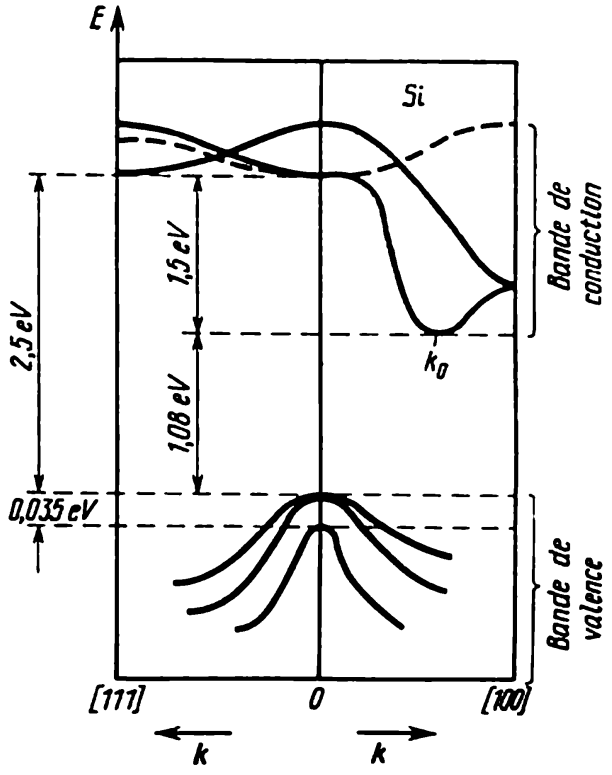


Fig. 50. Structure en bandes d'un cristal de silicium pur.

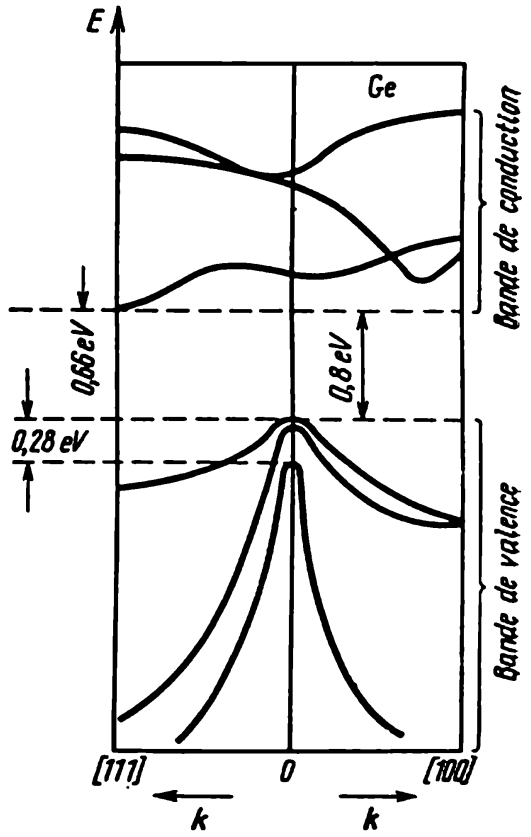


Fig. 51. Structure en bandes d'un cristal de germanium pur.

la masse de l'électron libre. La troisième branche est abaissée de 0,035 eV en raison de l'interaction spin-orbite.

La bande de conduction du silicium est aussi divisée en trois branches énergétiques. La propriété remarquable de la bande de conduction est la présence d'un minimum situé non pas au point $\mathbf{k} = 0$ mais en un point $\mathbf{k}_0$ de l'arête du cube [100] non loin de la limite de la zone. Dans le cristal il y a donc six minima équivalents de la bande de conduction, parfois appelés *vallées*. Les électrons excités dans la bande de conduction se répartissent également entre ces six vallées. Au voisinage de ces minima, les surfaces isoénergétiques ont la forme d'ellipsoïdes de révolution, d'axe parallèle à l'arête du cube, présentant deux masses effectives : une masse longitudinale $m_l^* = 0{,}98\ m$ et une masse transversale $m_t^* = 0{,}19\ m$.

Le germanium (Ge). Le cristal de germanium a aussi une structure de type diamant. La structure en bandes du cristal de germanium est représentée sur la figure 51 pour deux directions du vecteur d'onde : le long de l'arête [100] et de la diagonale [111] du cube. La bande de valence du germanium est analogue à celle du silicium. Deux branches énergétiques sont tangentes au point $\mathbf{k} = 0$, qui correspond à l'énergie maximale des électrons. Ces branches sont caractérisées au voisinage de ce point par deux masses effectives : lourde $m_{l1}^* = 0{,}34\ m$ et légère $m_{l2}^* = 0{,}04\ m$. De la même manière, la troisième branche présentant aussi un maximum au point $\mathbf{k} = 0$, est abaissée de 0,28 eV à cause des interactions spin-orbite.

La bande de conduction est divisée en trois branches énergétiques qui se recouvrent mutuellement. Dans la bande de conduction, il y a huit minima absolus équivalents dans les directions des diagonales du cube ([111], etc.). Ces minima sont situés à la limite de la zone de Brillouin. Au voisinage des minima (vallées) les surfaces isoénergétiques sont des ellipsoïdes de révolution de masses effectives : $m_l^* = 1{,}6m$ et $m_t^* = 0{,}082m$. Comme les minima sont situés à la limite de la zone, la première zone de Brillouin ne contient que la moitié de l'ellipsoïde.

Le sulfure de cadmium (CdS). Les cristaux de sulfure de cadmium présentent une syngonie hexagonale. Le groupe de symétrie est C_{6v}. Le groupe d'espace du cristal a la symétrie C_{6v}^4. La structure en bandes au voisinage du centre de la zone de Brillouin (point Γ), proposée par Thomas et Hopfield [167, 168] est représentée sur la figure 52. Les états monoélectroniques de la bande de valence et de la bande de conduction sont classés pour

Tableau 14

Caractères des représentations irréductibles du cristal de CdS

	E	$\bar{E}$	$\frac{C_2}{\bar{C}_2}$	$2C_3$	$2\bar{C}_3$	$2C_6$	$2\bar{C}_6$	$\frac{3\sigma'}{3\bar{\sigma}'}$	$\frac{3\sigma''}{3\bar{\sigma}''}$
z, Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1
Γ_3	1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	1
Γ_4	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1
x, y, Γ_5	2	2	−2	−1	−1	1	1	0	0
Γ_6	2	2	2	−1	−1	−1	−1	0	0
Γ_7	2	−2	0	1	−1	3	−3	0	0
Γ_8	2	−2	0	1	−1	−3	3	0	0
Γ_9	2	−2	0	−2	2	0	0	0	0

$k = 0$ (au point Γ) selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie ponctuelle C_{6v} (tableau 14). L'axe z est dirigé le long de l'axe hexagonal C. La branche supérieure de la bande de valence correspond aux électrons $3p$ de l'ion soufre (S^{--}). Elle est caractérisée pour $k = 0$ par deux masses effectives des trous: une masse effective perpendiculaire à l'axe C, $m_{\perp}^{*} = 0{,}7m$ et une masse

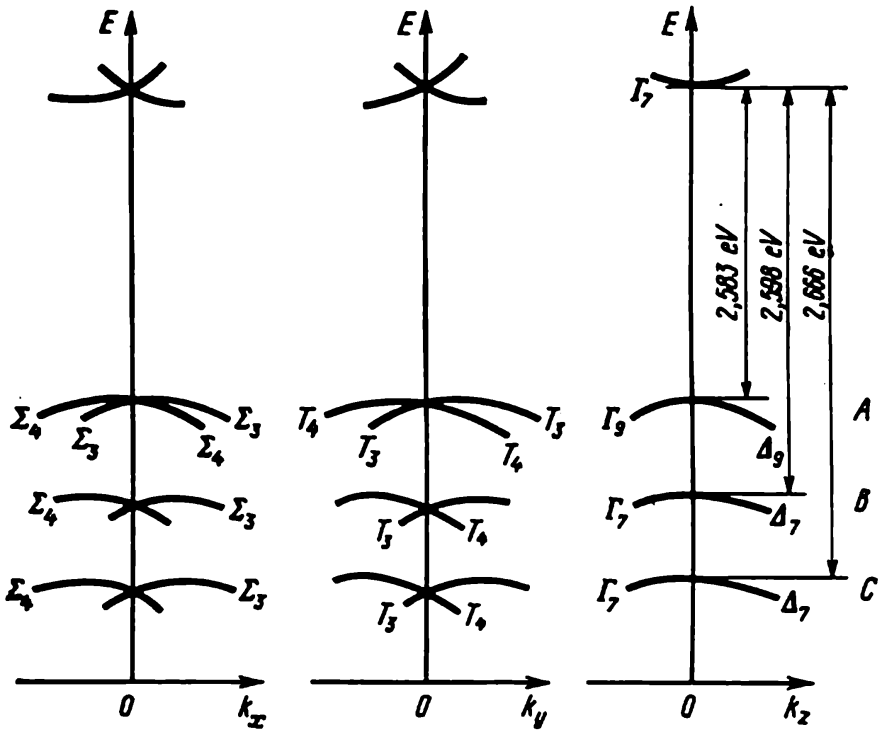


Fig. 52. Structure de la bande de valence et de la bande de conduction d'un cristal de CdS au voisinage de $\mathbf{k} = 0$ pour différentes directions du vecteur d'onde.

effective parallèle à l'axe C, $m_{\parallel}^{*} = 5\ m$. La branche moyenne de la bande de valence est due aux états $3s$ de l'ion soufre, et la branche inférieure aux états $5s$. La bande de conduction correspond aux états $5s$ de l'ion cadmium.

Au centre de la zone de Brillouin, les niveaux Γ_7 et Γ_9 sont doublement dégénérés. Cette dégénérescence se conserve lorsqu'on se déplace du centre le long de k_z, mais elle est levée lorsque l'on se déplace le long de k_x ou k_y, puisque seuls les éléments de symétrie σ' et σ'' se conservent dans ces déplacements.

L'arséniure de gallium (GaAs). La structure de la bande de conduction et de la bande de valence de l'arséniure de gallium a été proposée dans [169]. La bande de valence est constituée de trois branches avec des maxima en $\mathbf{k} = 0$ pour lesquelles les masses effectives des trous sont $m_{l_1}^{*} = 0{,}68m$, $m_{l_2}^{*} = 0{,}12m$, $m_{l_3}^{*} = 0{,}20m$. La bande de conduction a un minimum principal

pour $\mathbf{k} = 0$, avec une petite masse effective $m^* = 0{,}072\ m$. Il y a aussi des minima relatifs pour $\mathbf{k} \neq 0$, avec une masse effective élevée $m^* = 1{,}2\ m$. Cette propriété très originale de la structure de la bande de conduction se manifeste dans toute une série de phénomènes spécifiques. Par exemple, dans un semi-conducteur, un champ électrique intense transfère un électron de l'état de grande conductibilité (masse effective faible pour $\mathbf{k} \approx 0$) à l'état de faible conductibilité (masse effective grande au voisinage des minima accessoires). Cette résistance négative des semi-conducteurs peut être utilisée pour engendrer des microondes dans un champ électrique constant intense (*effet Hahn*).

§ 41. Réponse du cristal à une action extérieure

Pour calculer les valeurs moyennes des grandeurs physiques, en particulier pour calculer la réponse du cristal à une action extérieure, il convient d'utiliser la méthode de la matrice densité. En effet, en mécanique quantique ([5], §§ 14, 33, 102, 105) la valeur moyenne statistique de n'importe quelle grandeur physique Φ, correspondant à l'opérateur $\hat{\Phi}$, dans un système d'hamiltonien H est

$$\langle \Phi \rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho\hat{\Phi}), \qquad \mathrm{Tr}\,\rho = 1. \tag{41.1}$$

Dans cette expression ρ représente un opérateur statistique, la *matrice densité*, vérifiant l'*équation de Liouville*

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \equiv \hat{H}\rho - \rho H \tag{41.2}$$

compte tenu de la condition initiale

$$\rho(-\infty) = \rho_0. \tag{41.2a}$$

Si $|s\rangle$ est un système orthonormé complet quelconque de fonctions, les équations (41.1) et (41.2) peuvent s'écrire sous forme matricielle

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{s, s_1} \langle s | \rho | s_1 \rangle \langle s_1 | \Phi | s \rangle \equiv \sum_{s, s_1} \rho_{ss_1} \Phi_{s_1 s}, \tag{41.3}$$

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{ss_1}}{\partial t} = \sum_{s_2} (H_{ss_2}\rho_{s_2 s_1} - \rho_{ss_2} H_{s_2 s_1}), \tag{41.4}$$

$$\sum_s \rho_{ss} = 1. \tag{41.4a}$$

L'élément matriciel diagonal ρ_{ss} définit la probabilité de trouver le système dans l'état $|s\rangle$.

Supposons maintenant que l'hamiltonien H ait la forme

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \tag{41.5}$$

où H_0 est l'hamiltonien du cristal,

$$H_{\text{int}} = \hat{B}E_0 \exp(-i\omega t) \tag{41.6}$$

est l'opérateur énergie d'interaction du cristal avec le champ extérieur harmonique en fonction du temps

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t). \tag{41.6a}$$

Pour calculer les oscillations forcées du système sous l'action de la perturbation extérieure (41.6), il faut éliminer tous les processus d'oscillation transitoires qui sont apparus dans le système à l'instant $t = -\infty$, lors de l'établissement de l'interaction. Ceci peut être réalisé de deux manières.

I. On peut supposer que le cristal, à une température déterminée, interagit peu avec l'environnement dissipatif. Un système en interaction avec un milieu dissipatif est appelé *système ouvert*. Cette interaction conduit à un amortissement des processus oscillants transitoires, avec un certain temps phénoménologique de relaxation τ. Formellement, on peut tenir compte de la relaxation en substituant à l'équation de Liouville (41.2) une nouvelle équation caractérisant les systèmes ouverts

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = H\rho - \rho H - \frac{i\hbar}{\tau}(\rho - \rho_0), \tag{41.7}$$

où $\rho_0 = \rho(-\infty)$ est la valeur à l'équilibre $\left(\frac{\partial \rho_0}{\partial t} = 0\right)$ de la matrice densité au moment de l'établissement des interactions avec le champ extérieur. Si le système échange avec l'environnement seulement de l'énergie, la valeur de la matrice densité à l'équilibre est égale à

$$\rho_0 = \exp \frac{F - H_0}{\Theta},$$

où

$$F = -\Theta \ln \operatorname{Tr} \exp\left(-\frac{H_0}{\Theta}\right)$$

représente l'énergie libre du système. La grandeur τ caractérise le temps d'établissement du régime stationnaire, $\Theta = kT$ est la température en unités énergétiques.

II. Les processus oscillants transitoires peuvent être aussi éliminés en supposant l'établissement de l'interaction (41.6) très lent (adiabatique) pour $t = -\infty$. Il convient alors de remplacer

H_{int} (41.6) par

$$H_1(t) = \hat{B}E_0 \exp(-i\omega t + \eta t), \tag{41.8}$$

où η est une grandeur réelle petite.

Les deux méthodes sont équivalentes si l'on prend $\eta = \tau^{-1}$.

Dans les systèmes réels, la durée séparant l'établissement de la perturbation extérieure et la mesure n'est pas infinie. Pour éliminer l'influence des processus transitoires au moment de la mesure, il faut que τ^{-1} soit suffisamment grand par rapport à la fréquence des transitions (la probabilité de transitions par unité de temps) causées par la perturbation extérieure.

Comme nous nous intéressons seulement aux processus stationnaires, nous utiliserons plus bas la deuxième méthode.

Posons

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \rho^{(1)}(t) + \ldots$$

L'équation (41.2) devient un système d'équations

$$i\hbar \frac{\partial \rho^{(0)}}{\partial t} = H_0\rho^{(0)} - \rho^{(0)}H_0, \tag{41.9}$$

$$i\hbar \frac{\partial \rho^{(1)}}{\partial t} = H_1\rho^{(0)} - \rho^{(0)}H_1 + H_0\rho^{(1)} - \rho^{(1)}H_0, \tag{41.10}$$

. . . . . .

L'équation (41.10) est l'*équation de Liouville linéarisée.*

Soient $|s\rangle$ des fonctions formant un système orthonormé complet de l'opérateur H_0:

$$(H_0 - \varepsilon_s)\,|s\rangle = 0, \qquad \langle s_1 \mid s\rangle = \delta_{s_1 s}. \tag{41.11}$$

On peut écrire alors

$$\rho^{(0)}_{s_1 s} = f_0(\varepsilon_s)\,\delta_{s_1 s}, \quad H^{(0)}_{s_1 s} = \varepsilon_s \delta_{s_1 s}. \tag{41.12}$$

En effet, dans l'étude des états monoélectroniques, plutôt que de formuler le principe de Pauli en antisymétrisant les fonctions d'onde, on peut simplement choisir comme éléments de la matrice densité à l'équilibre la fonction de distribution de Fermi $f_0(\varepsilon_s) = \left[\exp\frac{\varepsilon_s - \zeta}{\Theta} - 1\right]^{-1}$, définissant la probabilité de présence de l'électron dans l'état $|s\rangle$ d'énergie ε_s. ζ est le potentiel chimique, fonction de la concentration en particules.

Compte tenu de (41.12), nous obtenons l'équation (41.10) sous forme matricielle

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\rho^{(1)}_{s_1 s}(t) = [f_0(\varepsilon_s) - f_0(\varepsilon_{s_1})]\,H^{(1)}_{s_1 s}(t) + (\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s)\,\rho^{(1)}_{s_1 s}(t). \tag{41.13}$$

Sachant que l'opérateur d'interaction dépend du temps sous la forme (41.8), il convient de chercher une solution de cette équation sous

la forme

$$\rho^{(1)}_{s_1 s}(t) = \rho^{(1)}_{s_1 s}(0) \exp[-i(\omega + i\eta)t]. \quad (41.14)$$

Alors

$$\rho^{(1)}_{s_1 s}(t) = \frac{|f_0(\varepsilon_{s_1}) - f_0(\varepsilon_s)| B_{s_1 s}}{\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s - \hbar\omega - i\eta\hbar} E_0 \exp[-i(\omega + i\eta)t]. \quad (41.15)$$

A l'approximation linéaire, la valeur moyenne de tout opérateur Φ sera

$$\langle\Phi\rangle = \mathrm{Tr}(\rho_0\hat{\Phi}) + \sum_{s_1, s} \frac{|f_0(\varepsilon_{s_1}) - f_0(\varepsilon_s)| B_{s_1 s}}{\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s - \hbar\omega - i\eta\hbar} E_0 \exp[-i(\omega + i\eta)t]. \quad (41.16)$$

Si nous comparons ce résultat avec la définition de susceptibilité généralisée du cristal $\varkappa(\omega)$ par rapport au champ extérieur (41.6a)

$$\langle\Phi\rangle = \langle\Phi\rangle_0 + \varkappa(\omega) E_0 \exp[-i(\omega + i\eta)t], \quad (41.17)$$

nous obtenons l'expression explicite de la susceptibilité généralisée

$$\varkappa(\omega) = \sum_{s_1, s} \frac{|f_0(\varepsilon_{s_1}) - f_0(\varepsilon_s)| B_{s_1 s}\Phi_{s s_1}}{\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s - \hbar\omega - i\hbar\eta}. \quad (41.18)$$

Utilisons l'identité

$$f_0(\varepsilon_{s_1}) - f_0(\varepsilon_s) \equiv f_0(\varepsilon_{s_1})[1 - f_0(\varepsilon_s)] - f_0(\varepsilon_s)[1 - f_0(\varepsilon_{s_1})],$$

(41.18) devient

$$\varkappa(\omega) = -\sum_{s, s_1} f_0(\varepsilon_s)[1 - f_0(\varepsilon_{s_1})] \times$$

$$\times \left\{ \frac{B_{s_1 s}\Phi_{s s_1}}{\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s - \hbar\omega - i\hbar\eta} + \frac{B_{s s_1}\Phi_{s_1 s}}{\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s + \hbar\omega + i\hbar\eta} \right\}.$$

Enfin, compte tenu de l'identité $\mathrm{Im}(x + i\eta)^{-1} \equiv -\pi\delta(x)$ $(\eta \to 0)$ nous obtenons

$$\mathrm{Im}\,\varkappa(\omega) = -\pi \sum_{s_1, s} f_0(\varepsilon_s)[1 - f_0(\varepsilon_{s_1})] \times$$

$$\times \{B_{s_1 s}\Phi_{s s_1}\delta(\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s - \hbar\omega) - B_{s s_1}\Phi_{s_1 s}\delta(\varepsilon_{s_1} - \varepsilon_s + \hbar\omega)\}. \quad (41.19)$$

Cette égalité s'appelle la *formule de Kubo-Greenwood* [170].

§ 42. Absorption intrinsèque de photons dans les semi-conducteurs

L'absorption de lumière par passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est appelée *absorption interbande*. Lors de l'absorption d'un photon, une paire de quasi-particules apparaît dans le cristal : un électron dans la bande de conduction et

un trou dans la bande de valence. Pour une absorption vraie, il faut un sous-système dissipatif qui modifie l'état de l'électron et du trou de telle manière qu'ils ne puissent se recombiner instantanément avec émission du photon absorbé. Dans un cristal, ce sous-système dissipatif est constitué par les phonons dus aux vibrations de réseau. Ces phonons assurent la relaxation avec un certain temps effectif τ.

Soit une onde monochromatique

$$\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{e}E_0 \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)], \tag{42.1}$$

où $\mathbf{e}$ est le vecteur unitaire de polarisation, $\mathbf{Q}$ le vecteur d'onde de la lumière dans le cristal. L'énergie lumineuse absorbée est dissipée dans le cristal par effet Joule. Dans un cristal non magnétique isotrope, de permittivité

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \tag{42.2}$$

l'énergie dissipée par unité de temps et par unité de volume est (voir [40], § 61)

$$U = \frac{\omega\varepsilon_2}{8\pi} |\mathbf{E}|^2. \tag{42.3}$$

La permittivité est reliée à la conductivité σ du cristal par la relation

$$\sigma = \frac{\omega\varepsilon_2}{4\pi} - \frac{i\omega}{4\pi}(\varepsilon_1 - 1). \tag{42.4}$$

Dans ces conditions (42.3) devient

$$U = \frac{1}{2} |\mathbf{E}|^2 \operatorname{Re}\sigma. \tag{42.5}$$

Introduisons le coefficient d'absorption vrai de la lumière (homogène à l'inverse d'un temps)

$$K(\omega) \equiv \frac{8U\pi}{|\mathbf{E}|^2} = 4\pi \operatorname{Re}\sigma(\omega) = \omega\varepsilon_2(\omega). \tag{42.6}$$

Le module du vecteur d'onde dans le cristal $\mathbf{Q}$ est défini par la relation

$$|\mathbf{Q}| \equiv \frac{\omega}{c}(n + i\varkappa) = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon(\omega)}, \tag{42.7}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide;

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1\right]}, \quad \varkappa = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1\right]} \tag{42.8}$$

sont respectivement l'*indice de réfraction* et le *facteur d'absorption*, grandeurs sans dimension. Comme $\varepsilon_2 = 2n\varkappa$, conformément à (42.6)

$$K(\omega) = 2n\varkappa\omega. \tag{42.9}$$

La densité du flux d'énergie (vecteur de Poynting) diminue au fur et à mesure de la propagation de l'onde lumineuse (42.1) dans le cristal selon la loi

$$S(z) = S(0) \exp\left(-\frac{\omega \varepsilon_2 z}{c \sqrt{\varepsilon_1}}\right). \qquad (42.10)$$

Lorsque $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$, $n \approx \sqrt{\varepsilon_1}$ et l'expression (42.10) se simplifie

$$S(z) = S(0) \exp\left(-\frac{2\omega\varkappa}{c} z\right). \qquad (42.10a)$$

Dans les études expérimentales, on mesure habituellement la diminution du flux d'énergie au cours de la propagation de la lumière dans le cristal. Cette diminution, d'après (42.10), permet de déterminer le rapport $\varepsilon_2/\sqrt{\varepsilon_1}$, qui, lorsque $\sqrt{\varepsilon_1} \approx n$, coïncide avec $\varkappa(\omega)$. Pour définir l'absorption vraie de lumière, il faut connaître $\varepsilon_2 = 2n\varkappa$ (42.6), c'est-à-dire déterminer indépendamment la dispersion de l'indice de réfraction. Cette circonstance, ainsi que la nécessité de tenir compte des réflexions de la lumière aux frontières du cristal, rend difficile la comparaison quantitative entre les résultats théoriques et l'expérience.

Les formules introduites plus haut restent valables dans le cas des cristaux anisotropes, si les vecteurs **e** et **Q** sont dirigés le long des directions principales du tenseur de permittivité $\varepsilon(\omega)$.

Passons au calcul du tenseur de conductivité du cristal. Il faut calculer, dans l'approximation linéaire, le courant moyen

$$\langle \mathbf{j}(\omega) \rangle = \sigma(\omega)\, \mathbf{E}(\omega) \qquad (42.11)$$

apparaissant dans un cristal sous l'action du champ électrique de l'onde lumineuse (42.1). Pour calculer (42.11), utilisons la méthode de la matrice densité développée au paragraphe précédent. En ne tenant compte que des termes linéaires en $\mathbf{E}(\omega)$, nous excluons automatiquement les processus de réémission spontanée. Dans les systèmes réels, cette émission n'apparaît pas à cause des processus de relaxation. Formellement les processus de relaxation sont aussi partiellement pris en compte dans la méthode de l'établissement adiabatique de l'interaction (voir paragraphe précédent) à l'aide du petit paramètre $\eta = \tau^{-1}$, où τ est le temps de relaxation effectif.

En jauge coulombienne (div $\mathbf{A} = 0$), au champ (42.1) correspond le potentiel vecteur $\mathbf{A} = -\frac{ic}{\omega}\mathbf{E}$. Lors de l'établissement adiabatique des interactions pour $t = -\infty$, l'opérateur (42.1) peut s'écrire dans l'approximation linéaire

$$H_1(t) = -\frac{e}{mc}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = i(\mathbf{e}\hat{\mathbf{B}})\, E_0 \exp[-i(\omega + i\eta)\, t], \qquad (42.12)$$

où les opérateurs

$$\hat{\mathbf{B}} = \frac{e}{m\omega} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}, \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}, \tag{42.13}$$

e, m sont la charge et la masse de l'électron. L'opérateur densité de courant s'exprime aussi en fonction de l'opérateur impulsion

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{e}{mV} \hat{\mathbf{p}} \tag{42.14}$$

(ici V est le volume du cristal).

Soit H_0 l'opérateur monoélectronique avec les fonctions propres de Bloch

$$|s\rangle \equiv \psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r})$$

et l'énergie $\varepsilon_s \equiv \varepsilon_\alpha(\mathbf{k})$. L'indice s inclut deux indices: $\mathbf{k}$ et α. $\mathbf{k}$ est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, α numérote la bande énergétique.

Les éléments matriciels des opérateurs (42.14) et (42.13) sont respectivement

$$\mathbf{j}_{s_1 s} = \frac{1}{N} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}} \mathbf{a}_{\alpha_1 \alpha}(\mathbf{k}), \tag{42.15}$$

où

$$\mathbf{a}_{\alpha_1 \alpha}(\mathbf{k}) = \frac{e}{mv} \int_v u^*_{\mathbf{k}\alpha_1}(\rho) \left(\hbar\mathbf{k} - i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho}\right) u_{\mathbf{k}\alpha}(\rho)\, d^3\rho\,; \tag{42.15a}$$

$$\mathbf{B}_{s_1 s} = \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\, \mathbf{k}_1} \mathbf{b}_{\alpha_1 \alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}), \tag{42.16}$$

où

$$\mathbf{b}_{\alpha_1 \alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) = \frac{e}{mv\omega} \int_v u^*_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\, \alpha}(\rho)\, e^{i\mathbf{Q}\rho} \left(\hbar\mathbf{k} - i\hbar \frac{\partial}{\partial \rho}\right) u_{\mathbf{k}\alpha}(\rho)\, d^3\rho, \tag{42.16a}$$

v est le volume de la maille élémentaire.

Si d est la constante du réseau, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde $Qd \ll 1$, et l'élément matriciel (42.16a) peut être remplacé par l'expression approchée

$$\mathbf{b}_{\alpha_1 \alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{Q}) \approx \mathbf{b}_{\alpha_1 \alpha}(\mathbf{k}, 0) = \frac{1}{\omega} \mathbf{a}_{\alpha_1 \alpha}(\mathbf{k}). \tag{42.17}$$

Dans cette approximation, les transitions quantiques de la bande α à la bande α_1 vérifient la condition

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}. \tag{42.18}$$

Si $\alpha_1 \neq \alpha$, ces transitions sans variation du vecteur d'onde sont appelées *transitions interbandes directes* (ou *transitions verticales*). Pour des transitions interbandes, les éléments matriciels (42.15a) se sim-

plifient davantage, en raison de l'orthogonalité des fonctions $u_{\mathbf{k}\alpha}$:

$$\mathbf{a}_{\alpha_1\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{e}{mv}\int u^*_{\mathbf{k}\alpha_1}(\boldsymbol{\rho})\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{\rho}}\right)u_{\mathbf{k}\alpha}(\boldsymbol{\rho})\,d^3\rho. \qquad (42.19)$$

Ainsi donc, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, pour des transitions interbandes

$$\mathbf{B}_{s_1 s} = \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}\omega^{-1}\mathbf{a}_{\alpha_1\alpha}(\mathbf{k}).$$

Etudions la valeur moyenne du courant correspondant à l'absorption de lumière, lors d'une transition interbande directe de la bande de valence $s \equiv (v, \mathbf{k})$ à la bande de conduction $s_1 \equiv (c, \mathbf{k})$.

Sachant qu'en champ nul $\langle\mathbf{j}\rangle_0 = 0$, dans notre cas le courant moyen créé par le champ $\mathbf{e}E_0 \exp[-i(\omega + i\eta)t]$ est, conformément à (41.16),

$$\langle\mathbf{j}\rangle = \frac{i}{\omega N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{|f_0(E_c(\mathbf{k}) - f_0(E_v(\mathbf{k}))|\,\mathbf{a}_{cv}(\mathbf{k})(\mathbf{a}^*_{cv}(\mathbf{k})\,\mathbf{e})\,E_0 e^{-i\omega t+\eta t}}{E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega - i\hbar\eta}.$$

Cette formule donne le tenseur de conductivité

$$\sigma(\omega) = \frac{i}{\omega N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{|f_0(E_c(\mathbf{k})) - f_0(E_v(\mathbf{k}))|\,(\mathbf{a}_{cv}(\mathbf{k}) \times \mathbf{a}^*_{cv}(\mathbf{k}))}{E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega - i\hbar\eta}. \qquad (42.20)$$

Le produit $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})$ représente le produit dyadique des deux vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$, c'est-à-dire $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})_{x\prime\prime} = a_x a_{\prime\prime}$.

En répétant les transformations du paragraphe précédent permettant de passer de (41.18) à l'expression (41.19), nous obtenons lorsque $E_c(\mathbf{k}) > E_v(\mathbf{k})$

$$\mathrm{Re}\,\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\omega}\sum_{\mathbf{k}} f_0(E_v(\mathbf{k}))[1 - f_0(E_c(\mathbf{k}))] \times$$

$$\times (\mathbf{a}_{cv}(\mathbf{k}) \times \mathbf{a}^*_{cv}(\mathbf{k}))\,\delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \qquad (42.21)$$

Le facteur $f_0(E_v(\mathbf{k}))\{1 - f_0[E_c(\mathbf{k})]\}$ représente la probabilité de trouver, avant la transition, l'état c, $\mathbf{k}$ de la bande de conduction libre, et l'état v, $\mathbf{k}$ de la bande de valence occupé par un électron. Lorsque la température est suffisamment basse, ce facteur est égal à l'unité. Dans ce cas,

$$\mathrm{Re}\,\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\omega N}\sum_{\mathbf{k}}(\mathbf{a}_{cv}(\mathbf{k}) \times \mathbf{a}^*_{cv}(\mathbf{k}))\,\delta[E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega]. \qquad (42.22)$$

Pour déterminer la forme explicite de la variation en fréquence de la quantité (42.22), on néglige habituellement la dépendance $\mathbf{a}_{cv}(\mathbf{k})$ en fonction du vecteur d'onde. Passant alors de la sommation à l'intégration, on obtient

$$\mathrm{Re}\,\sigma_0(\omega) = \frac{\hbar\mu\omega_{cv}F_{cv}(0)}{16\pi^2\omega}\int\delta[E_{cc}(\mathbf{k}) - \hbar\omega]\,d^3k, \qquad (42.23)$$

où

$$E_{cv}(\mathbf{k}) = \hbar\omega_{cv} \equiv E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}), \tag{42.24}$$

$$F_{cv}(0) \equiv \frac{2}{\mu\hbar\omega_{cv}} (\mathbf{a}_{cv}(0) \times \mathbf{a}^*_{cv}(0)) \tag{42.25}$$

représente la force d'oscillateur de la transition quantique interbande.

En utilisant l'égalité $d^3k = dS\, dE\, (|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|)^{-1}$ on peut remplacer l'intégration dans l'espace $\mathbf{k}$ (42.23) par une intégration sur la surface d'énergie constante $S(E)$ suivie d'une intégration sur l'énergie. Alors

$$\int \delta[E_{cv}(\mathbf{k}) - \hbar\omega]\, d^3k = \left\{ \oint\limits_E \frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_{cv}(\mathbf{k})|} \right\}_{F_{cv}(\mathbf{k})=\hbar\omega}. \tag{42.26}$$

L'expression (42.23) devient

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \frac{\hbar\mu F_{cv}(0)}{16\pi^2} \left\{ \oint \frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_{cv}(\mathbf{k})|} \right\}_{E_{cv}(\mathbf{k})=\hbar\omega}. \tag{42.27}$$

Supposons que les masses de l'électron et du trou soient isotropes, et que les extréma des bandes soient situés au point $\mathbf{k} = 0$. Nous avons dans cette approximation

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c(0) + \hbar^2\mathbf{k}^2/2m_e^*,$$

$$E_v(\mathbf{k}) = E_v(0) - \hbar^2\mathbf{k}^2/2m_t^*.$$

C'est pourquoi

$$E_{cv}(\mathbf{k}) = E_g + \hbar^2\mathbf{k}^2/2\mu, \tag{42.28}$$

où

$$E_g = E_c(0) - E_v(0) > 0$$

représente la largeur énergétique de la bande interdite,

$$\mu = m_e^* m_t^*/(m_e^* + m_t^*)$$

est la masse réduite de l'électron et du trou. Compte tenu de (42.28) l'expression (42.27) devient

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \frac{\mu F_{cv}(0)}{4\pi\hbar^3} \sqrt{2\mu(\hbar\omega - E_g)}.$$

Supposons que l'axe des x soit dirigé le long du vecteur $\mathbf{a}_{cv}$. Le tenseur (42.25) a une seule composante non nulle

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \sigma_{xx}(\omega) = \frac{\mu F^{xx}_{cv}(0)}{4\pi\hbar^3} \sqrt{2\mu(\hbar\omega - E_g)}. \tag{42.29}$$

Dans ce cas, le flux d'énergie (dans la direction z (ou y) de propagation de l'onde lumineuse de fréquence ω) varie conformément à la

loi

$$S(z) = S(0) \exp\left[-\frac{4\pi z}{cn}\sigma_{xx}(\omega)\right],$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, n l'indice de réfraction. Ainsi l'absorption n'est possible que lorsque

$$\hbar\omega \geqslant E_g.$$

Lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne correspondent pas au même point de la zone de Brillouin (comme dans le germanium et le silicium), les transitions directes (verticales) commencent pour des énergies $\hbar\omega > E_g$. Pour calculer la partie réelle du tenseur de conductivité, on doit alors, comme dans le cas d'une masse anisotrope, utiliser l'expression générale (42.23).

L'expression (42.26) montre que lorsque

$$|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_{cv}(\mathbf{k})| \equiv |\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k}) - \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k})| = 0 \tag{42.30}$$

le tenseur de conductivité a des singularités [171]. Les points de l'espace $\mathbf{k}$ pour lesquels cette égalité est satisfaite s'appellent *points critiques* ou *singularités de Van Hove* [172]. Ces points critiques sont situés au centre de la zone de Brillouin et aux points de haute symétrie situés à la limite de la zone de Brillouin. Dans ces conditions

$$\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k}) = \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k}) = 0.$$

Ces points critiques peuvent aussi être localisés sur des axes de symétrie du troisième ou du quatrième ordre. Dans ce cas ce sont les composantes du gradient perpendiculaires aux axes de symétrie qui s'annulent.

En développant $E_{cv}(\mathbf{k})$ au voisinage d'un point quelconque $\mathbf{k}_0$ en série de puissances du vecteur $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, on peut introduire le tenseur de la masse effective de l'électron et du trou. Par rapport aux axes principaux de ce tenseur, ce développement a la forme

$$E_{cv}(\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}) = E_g + \frac{\hbar^2}{2}\sum_x q_x^2 \mu_x^{-1} + \ldots \tag{42.31}$$

(42.28) est un cas particulier de cette expression. On distingue quatre groupes de points critiques, selon le signe de la masse effective (42.31). Ces groupes sont notés M_s, où $s = 0, 1, 2, 3$ est le nombre de masses effectives négatives dans l'expression (42.31). Pour M_0, le point critique correspond à un minimum de $E_{cv}(\mathbf{k})$; pour M_3 à un maximum. Les points M_1 et M_2 sont des points selles pour $E_{cv}(\mathbf{k})$.

D'après (24.1), la densité d'états dans l'unité de volume, dans l'échelle énergétique (sans tenir compte de la dégénérescence, soit

pour $g = 1$) est

$$\rho[E(\mathbf{k})] = (2\pi)^{-3} \oint \frac{dS}{|\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|}.$$

La partie réelle du tenseur de conductivité (42.27) peut donc s'exprimer en fonction de la densité d'états:

$$\operatorname{Re}\sigma_0(\omega) = \frac{1}{2}\hbar\pi\mu F_{cv}\rho(\omega) \quad \text{pour} \quad \hbar\omega = E_{cv}(\mathbf{k}). \qquad (42.32)$$

Au voisinage des points critiques la densité d'états s'écrit

$$\rho(\omega) \approx \begin{cases} C_0 + \operatorname{Re}\sqrt{\hbar\omega - E_g} & \text{pour } M_0, \\ C_3 + \operatorname{Re}\sqrt{E_g - \hbar\omega} & \text{pour } M_3, \\ C_1 - \operatorname{Re}\sqrt{E_g - \hbar\omega} & \text{pour } M_1, \\ C_2 - \operatorname{Re}\sqrt{\hbar\omega - E_g} & \text{pour } M_2. \end{cases}$$

D'après (42.4) la partie imaginaire de la permittivité (42.2) est directement reliée à (42.32) par la relation

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi}{\omega} \operatorname{Re}\sigma.$$

Pour calculer la partie réelle de la permittivité

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{4\pi}{\omega} \operatorname{Im}\sigma$$

il faut connaître $\operatorname{Im}\sigma$. Dans l'expression (42.20), passons de la sommation à l'intégration. Nous supposerons que la température est suffisamment basse pour que $f_0[E_c(\mathbf{k})] - f_0[E_v(\mathbf{k})] \approx 1$, et nous utiliserons l'identité

$$\operatorname{Re}\int \frac{\Phi(x)\,dx}{x - i\eta} = \mathcal{P}\int \frac{\Phi(x)\,dx}{x},$$

où le symbole $\mathcal{P}$ indique que l'on prend la partie principale de l'intégrale. Nous obtenons

$$\operatorname{Im}\sigma = \frac{\mathcal{P}}{(2\pi)^3\,\omega} \int d^3k\, \frac{(\mathbf{a}_{cv}(\mathbf{k}) \times \mathbf{a}^*_{cv}(\mathbf{k}))}{E_{cv}(\mathbf{k}) - \hbar\omega}.$$

42.1. Transitions interbandes indirectes. En plus des transitions optiques directes (verticales) il peut y avoir dans le cristal des transitions interbandes de la bande de valence $(v, \mathbf{k})$ à la bande de conduction $(c, \mathbf{k}_1)$ ne vérifiant pas la règle (42.18), c'est-à-dire lorsque $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}$. Ces transitions optiques sont appelées *indirectes*. Elles apparaissent lorsqu'une troisième quasi-particule est impliquée dans le processus de transition. Cette troisième quasi-particule, qui peut être : 1) un phonon du réseau, 2) un ion ou une impureté quelconque, ou un défaut, 3) un autre électron ou trou, est porteuse d'une quasi-impulsion $\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1)$ et de l'énergie correspondante.

Dans un cristal parfait sans impuretés et sans porteurs de charge (électron et trou) les transitions indirectes sont dues aux phonons $\hbar\Omega_{\mathbf{q}}$. Ceux-ci peuvent être absorbés ou émis conformément aux lois de conservation de la quasi-impulsion et de l'énergie :

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_1 \pm \mathbf{q}), \quad \hbar\omega = E_{c\mathbf{k}_1} - E_{v\mathbf{k}} \pm \hbar\Omega_{\mathbf{q}}.$$

A basse température, les transitions indirectes ne sont possibles qu'avec émission de phonons. La fréquence des phonons absorbés vérifie alors la relation $\hbar\omega \geqslant E_g$ (fig. 53).

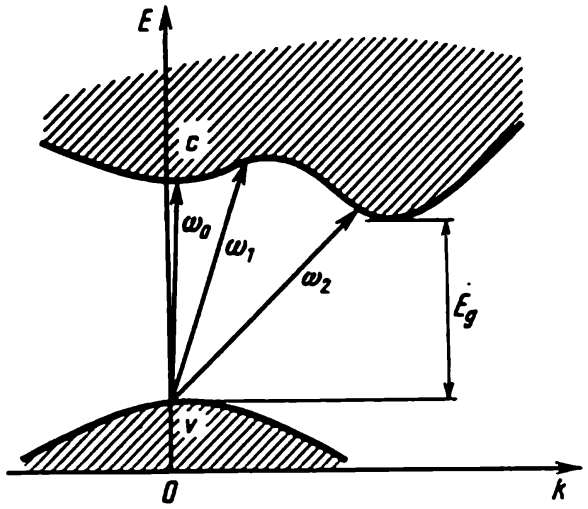


Fig. 53. Schéma des transitions interbandes directes (ω_0) et indirectes (ω_1, ω_2) à basse température.
c — bande de conduction, v—bande de valence.

La probabilité des transitions interbandes indirectes est beaucoup plus faible que celle des transitions directes. Pour calculer cette probabilité, on peut donc utiliser la théorie des perturbations. Dans la théorie des perturbations, les transitions optiques entre l'état initial $|v, \mathbf{k}\rangle$ et l'état final $|c, \mathbf{k}_1\rangle$ interviennent à l'ordre deux, par l'intermédiaire d'un état $|c, \mathbf{k}\rangle$.

Le facteur d'absorption de la lumière pour une transition optique interbande indirecte a été calculé dans [173]. Dans ce travail, on suppose les bandes de valence et de conduction paraboliques, leurs extréma correspondant au point $\mathbf{k} = 0$.

Si ν est le nombre de photons de fréquence ω dans l'unité de volume et $c/n(\omega)$ leur vitesse dans le cristal, le facteur d'absorption est défini par l'expression

$$\varkappa(\omega) = -\frac{n}{c\nu}\frac{d\nu}{dt}, \tag{42.33}$$

où

$$-\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{dt} = \frac{1}{\nu}\sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}_1} w_{c\mathbf{k}_1;\,v\mathbf{k}},$$

$$w_{c\mathbf{k}_1;\,v\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\frac{\langle f|\hat{F}|s\rangle\langle s|H_1|i\rangle}{E_i - E_s}\right|^2 \delta(E_i - E_f) \tag{42.34}$$

est la probabilité de transition optique de l'électron (par unité de temps) de l'état initial $|i\rangle$ de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans la bande de valence, à l'état final $|f\rangle$ de vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$ dans la bande de conduction. Les quantités figurant dans (42.34) ont la signification suivante : $\langle s|H_1|i\rangle$ est l'élément matriciel de la transition verticale

($\Delta k = 0$) entre l'état initial $|v\mathbf{k}\rangle$ de l'électron dans la bande de valence et l'état intermédiaire $|c\mathbf{k}\rangle$ dans la bande de conduction. Le carré du module de cet élément matriciel, moyenné sur les directions de polarisation du photon, est donné par l'expression [173]

$$|\langle s|H_1|i\rangle|^2 = \frac{2\pi e^2\hbar\nu}{m^2\omega}\langle|P_{vc}|^2\rangle, \qquad (42.35)$$

où $P_{vc} = \langle vk|\hat{p}|ck\rangle$ est l'élément matriciel de l'opérateur impulsion ; $\langle f|\hat{F}|s\rangle$ est l'élément matriciel de transition de l'électron dans la bande de conduction entre les états $|c\mathbf{k}\rangle$ et $|c\mathbf{k}_1\rangle$, correspondant à l'absorption d'un phonon d'énergie $\hbar\Omega_\mathbf{q}$ et de vecteur d'onde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}$; $E_i = \hbar\omega - \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_v^*}$ est l'énergie de l'état initial (électron dans la bande de valence et photon) ; $E_s = E_g + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_c^*}$ est l'énergie de l'état intermédiaire $|c\mathbf{k}\rangle$ de l'électron dans la bande de conduction ; $E_f = E_g + \frac{\hbar^2\mathbf{k}_1^2}{2m_c^*} + \hbar\Omega_\mathbf{q}$ est l'énergie de l'état final, c'est-à-dire l'électron dans l'état $|c\mathbf{k}_1\rangle$ et le phonon.

Dans [173] le calcul du facteur d'absorption (42.33) est réalisé dans deux cas :

1) Pour des cristaux dont la bande de valence est dégénérée (du type Ge, Si), pour des interactions non polaires de l'électron avec les branches longitudinales et transversales des vibrations de réseau. On utilise en outre l'approximation dans laquelle le carré du module de l'élément matriciel d'interaction est simplement proportionnel au nombre moyen de phonons de fréquence $\Omega_\mathbf{q}$:

$$|\langle f|\hat{F}|s\rangle|^2 = \beta^2\left[\exp\frac{\hbar\Omega_\mathbf{q}}{\Theta}\right]^{-1}, \qquad (42.36)$$

β est un coefficient de proportionnalité.

2) Pour des cristaux ioniques. Dans ce cas l'interaction de l'électron-phonon avec les branches optiques longitudinales est importante (polarisation du cristal) et la variation de l'élément matriciel en fonction du vecteur d'onde est importante.

On propose d'utiliser l'égalité

$$|\langle f|\hat{F}|s\rangle|^2 = \gamma^2\mathbf{q}^2\left[\exp\frac{\hbar\Omega_\mathbf{q}}{\Theta} - 1\right]^{-1}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}. \qquad (42.37)$$

Plaçons-nous dans le premier cas. Dans [173], en substituant (42.35) et (42.36) dans (42.33), on obtient le facteur d'absorption de la transition indirecte sous la forme (pour $\Omega_\mathbf{q} = \Omega$) :

$$\varkappa = \frac{A}{\exp(\hbar\Omega_\mathbf{q}/\Theta) - 1}\left(\frac{\varphi}{\sqrt{\varphi^2 - 1}} - 1\right), \qquad (42.38)$$

où

$$\varphi = \frac{2(E_g - \hbar\omega)}{[1+(m_v^*/m_c^*)](\hbar\omega + \hbar\Omega - E_g)} + 1, \tag{42.39a}$$

$$A = \frac{4ne^2 (m_v^* m_c^*)^{3/2} |\langle | P_{vc} | \rangle|^2}{\pi c \omega \hbar^6 |1 + m_v^*/m_c^*|^2}. \tag{42.39b}$$

La formule (42.38) est valable aussi pour les transitions indirectes des trous, à condition de remplacer dans (42.39) le rapport m_v^*/m_c^* par le rapport m_c^*/m_v^*. Pour de faibles valeurs de $[\hbar(\omega + \Omega) - E_g]$ le facteur d'absorption est proportionnel au carré de cette quantité, i.e.

$$\varkappa \sim [\hbar(\omega + \Omega) - E_g]^2 \text{ pour } |\hbar(\omega + \Omega) - E_g| \ll \hbar\Omega.$$

Dans le cas des cristaux ioniques, pour calculer (42.33), il faut utiliser (42.35) et (42.37). Conformément à [173] nous avons

$$\varkappa = \frac{B[\hbar(\omega+\Omega) - E_g]}{[\exp(\hbar\Omega/\Theta) - 1]\hbar\Omega(\varphi - \psi)} \left[\frac{1}{\sqrt{\psi^2+1}} - \frac{1}{\sqrt{\varphi^2+1}}\right], \tag{42.40}$$

où φ est défini par l'expression (42.39a),

$$\psi = (m_v^* - m_c^*)/(m_v^* + m_c^*),$$

$$B = \frac{4ne^2 \langle | P_{vc} |^2 \rangle \gamma^2 \Omega \sqrt{m_v^3 m_c}}{\pi m^2 c \hbar^3 \omega (2 + m_v^*/m_c^*)^3}.$$

L'expression (42.40) du coefficient $\varkappa$ est presque proportionnelle à $[\hbar(\omega + \Omega) - E_g]$.

Dans [174], on étudie la probabilité de transition indirecte dans le germanium, entre la bande de valence dont le maximum est à $k = 0$ et la vallée de la bande de conduction dont le minimum est à $k_c = 2\pi/\lambda_d$ ($\lambda_d = 0{,}86\ \mu$). La probabilité de transition par seconde, pour un photon absorbé de longueur d'onde $\lambda \geqslant \lambda_d$, est proportionnelle à

$$\frac{1}{\omega}\left[k_c^2 + \frac{m_c^* + m_v^*}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_g)\right](\hbar\omega - E_g)^2,$$

où $E_g \approx 0{,}7$ eV est la largeur énergétique de la bande interdite (longueur d'onde $1{,}8\,\mu$), λ_d est la longueur d'onde de la transition optique directe pour $k = 0$ (d'énergie 1,45 eV).

Sur la figure 54 on a représenté (en unités arbitraires) la variation des facteurs d'absorption dans le germanium pour des transitions directes et indirectes, en fonction de la longueur d'onde, d'après [174]. Dans [175] on peut trouver les résultats expérimentaux concernant les transitions optiques indirectes dans le germanium.

De nombreux travaux de Toyozawa et d'autres chercheurs (voir par exemple [176 à 179]) sont consacrés à l'étude du rôle joué par

les transitions indirectes (dues aux phonons) dans l'élargissement des bandes d'absorption intrinsèque au voisinage des transitions directes.

Soit une transition optique interbande indirecte faisant intervenir un phonon. D'après (42.34) l'énergie du photon absorbé est égale à l'énergie du phonon $\hbar\Omega_{\mathbf{q}}$, augmentée de la différence

$$E_g + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\mathbf{k}_1^2}{m_c^*} - \frac{\mathbf{k}^2}{m_v^*}\right), \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k} \tag{42.41}$$

entre l'énergie de l'état final et celle de l'état initial de l'électron. Par ailleurs, soit une transition indirecte due à une impureté. Comme la masse de celle-ci est grande, elle n'absorbe pratiquement pas d'énergie, et l'énergie du photon absorbé est égale à (42.41). Evidemment, la probabilité d'un tel processus est proportionnelle à la concentration en impureté. Dans [180] on trouve une étude des transitions interbandes indirectes dues aux interactions coulombiennes des électrons avec les impuretés ionisées.

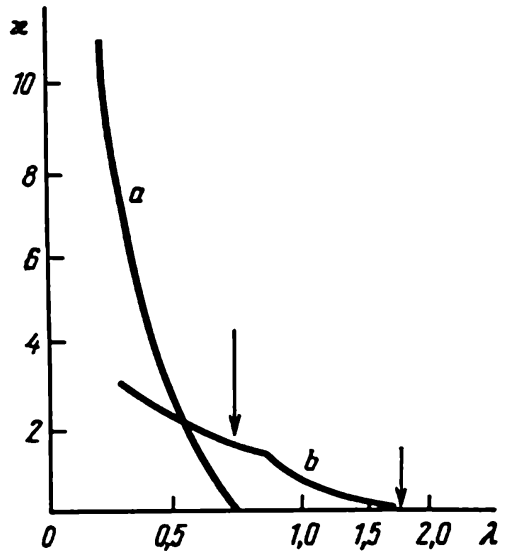


Fig. 54. Coefficient d'absorption α dû à des transitions directe (a) et indirecte (b) dans le germanium.

Les lois de conservation de l'énergie et de la quasi-impulsion peuvent rester valables dans une transition indirecte résultant de l'absorption et de l'émission de photons, même lors d'interactions avec des porteurs de charge libres dans les bandes. En effet, dans une transition interbande indirecte de l'électron, la variation de quasi-impulsion (et d'énergie) peut être compensée par une variation correspondante de la quasi-impulsion d'un électron libre (ou d'un trou) de la bande de conduction (ou de valence). L'énergie de la particule considérée varie, c'est-à-dire la particule « *se réchauffe* » ou « *se refroidit* ». La probabilité d'un tel processus est proportionnelle à la concentration en quasi-particules dans les bandes.

Les processus d'absorption de photons d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite sont d'un grand intérêt pratique. Ils s'accompagnent du « refroidissement » d'un électron de la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence), puisqu'ils ne sont pas masqués par l'absorption intrinsèque à basse température. Cette possibilité fut signalée pour la première fois par Ryvkin [181], et la théorie de ce phénomène fut développée dans [182].

Evidemment l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ inférieure à l'énergie de la bande interdite E_g n'est possible que si on peut trouver dans le semi-conducteur des électrons libres (ou des trous) d'éner-

gie cinétique égale à $E_g - \hbar\omega$. En même temps, la loi de conservation de la quasi-impulsion doit être satisfaite. Si l'on néglige la très faible quasi-impulsion du photon, la loi de conservation de la quasi-impulsion devient

$$k_e = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_c^*(E_g - \hbar\omega)}. \qquad (42.42)$$

L'énergie cinétique nécessaire peut être communiquée aux électrons par un champ électrique extérieur. Les lois de conservation de l'énergie et de la quasi-impulsion (42.42) ne sont vérifiées simultanément que dans les semi-conducteurs où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont décalés dans l'espace **k** d'une valeur inférieure à (42.42). Si ces extréma sont fortement décalés (comme dans le cas du germanium et du silicium) les électrons de la bande de conduction ayant une énergie suffisante ont une quasi-impulsion trop petite pour que soient simultanément vérifiées les lois de conservation de l'énergie et de la quasi-impulsion (42.42).

Soit un semi-conducteur placé dans un champ magnétique fort, dont le minimum et le maximum de bandes sont situés au même point $k = 0$. On peut alors observer, pour des fréquences $\omega > \hbar^{-1}E_g$, des transitions indirectes faisant intervenir un troisième type de quasi-particule (électron ou trou), qui présente des niveaux discrets (quantifiés) (niveaux d'énergie de Landau (voir § 42.2)). Dans ces conditions, les règles de sélection $\Delta n = 0$ deviennent $\Delta n = 2, 4, \ldots$. Les maxima accessoires sont séparés du maximum principal par une énergie égale au double de la fréquence cyclotron des électrons (ou des trous). La théorie de ces transitions magnétiques dans la région $\hbar\omega > E_g$ a été développée par Vlassov [183] et dans la région $\hbar\omega < E_g$ par Vlassov et Machkévitch [184].

42.2. Oscillations de magnétoabsorption. A basse température, si le semi-conducteur est placé dans un champ magnétique suffisamment élevé **B**, on assiste, comme dans un métal (voir § 29), à une restructuration des états d'énergie dans les bandes de conduction et de valence. Dans le cas le plus simple, lorsque l'on ne tient pas compte du spin électronique, dans un semi-conducteur isotrope la structure en bandes énergétiques quasi continues tridimensionnelles fait place à une nouvelle structure unidimensionnelle (niveaux de Landau) dont le vecteur d'onde **k** est dirigé le long du champ magnétique (fig. 55).

Pour $k_z = 0$ l'énergie des niveaux de Landau est déterminée par le nombre quantique $n = 0, 1, 2, \ldots$ à l'aide de l'égalité

$$E_n^{(i)} = \hbar\omega_B^{(i)}(n + 1/2), \quad i = e, t, \qquad (42.43)$$

où $\hbar\omega_B = eB/m^*c$ est la fréquence cyclotron. Dans la bande de conduction m^* est égale à la masse effective de l'électron et dans

la bande de valence, à celle du trou. Comme, habituellement, dans les semi-conducteurs, la masse effective des électrons est très inférieure à la masse effective des trous, $\omega_B^{(e)} > \omega_B^{(t)}$.

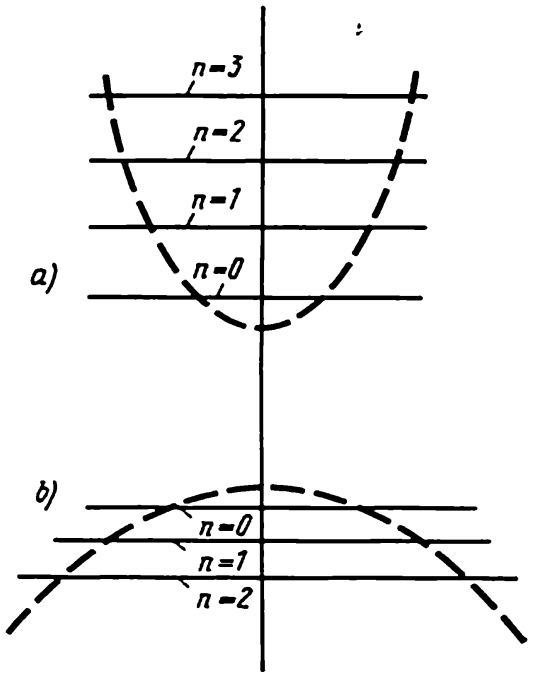


Fig. 55. Modifications dans les bandes de conduction (*a*) et de valence (*b*) résultant de l'application d'un champ magnétique.

Les courbes paraboliques pointillées indiquent les bandes sans champ. Les courbes horizontales correspondent aux énergies dans un champ magnétique appliqué pour $k_z = 0$.

L'absorption optique entre les niveaux de Landau (42.43), lorsque $\omega_B \tau = \frac{eB}{m^* c} > 1$ (τ est la durée de vie de l'état), présente une structure discrète, au bord de la bande d'absorption continue de la lumière dans le cristal. Ce phénomène porte le nom d'*oscillations de magnétoabsorption*. Il a été découvert en 1957 par Zwerdling et Lax [185] dans le germanium ; par Burstein et Picus [186] dans l'antimoniure d'indium ; par Gross, Zakhartchénia et Pavinski [187] dans l'oxyde cuivreux.

Le schéma simple représenté sur la figure 55 se complique notablement dans les semi-conducteurs réels en raison de l'anisotropie des cristaux, de la dégénérescence des bandes énergétiques et des interactions coulombiennes entre les électrons et les trous. Ce dernier effet est étudié dans de nombreux travaux [188 à 191], dans le cas idéal de semi-conducteurs non dégénérés simples, et au prix d'une série d'hypothèses simplificatrices.

§ 43. Excitons de Wannier-Mott

Dans les paragraphes précédents, les propriétés optiques des semi-conducteurs ont été étudiées dans le cadre du modèle monoélectronique. Les interactions entre les électrons et les ions du réseau ont été partiellement prises en compte en remplaçant les ondes planes par les fonctions de Bloch, qui tiennent compte du potentiel périodique moyen du cristal. Dans cette approximation, au cours du processus d'absorption, on suppose inchangés les états de tous les autres électrons. En réalité, lorsqu'un électron transite de la bande de valence à la bande de conduction, les états de tous les autres électrons de la bande de valence se trouvent modifiés. On peut formellement tenir compte de ces variations en introduisant une interaction effective

entre l'électron concerné par la transition et le trou qu'il laisse dans la bande de valence. Cette interaction exprime que tous les états électroniques du cristal sont interdépendants.

L'interaction de l'électron et du trou dans le cristal peut donner naissance à des états particuliers liés et neutres. Ces états de l'électron et du trou sont appelés *excitons de Wannier-Mott* [192 à 195]. Dans les diélectriques et dans les semi-conducteurs de permittivité élevée, les propriétés principales des excitons peuvent être décrites sur la base d'un modèle simple. L'électron et le trou sont considérés comme des quasi-particules de charges unitaires opposées, et leur énergie potentielle d'interaction est $-e^2/\varepsilon r$, où ε est la permittivité du cristal pour de basses fréquences. Les masses effectives de ces quasi-particules sont celles de l'électron (m_e^*) du bord inférieur de la bande de conduction et du trou (m_t^*) du bord supérieur de la bande de valence.

Dans le cas simple de bandes paraboliques dont les extréma sont situés au point $\mathbf{k} = 0$, les énergies des électrons de conduction et des trous sont

$$E_c(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_e^*}, \quad E_v(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_t^*}. \tag{43.1}$$

Introduisons l'interaction électron-trou sous la forme

$$V(r) = -e^2/\varepsilon r, \quad r = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t|. \tag{43.2}$$

Nous obtenons, dans le système du centre d'inertie, une équation caractérisant l'énergie de la paire électron-trou

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{e^2}{\varepsilon r}\right)\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = \left[E_n(\mathbf{k}) - E_g - \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2(m_e^* + m_t^*)}\right]\varphi_{nlm}, \tag{43.3}$$

où

$$\mu = \frac{m_e^* m_t^*}{m_e^* + m_t^*} \tag{43.3a}$$

est la masse réduite de l'électron et du trou. On peut alors représenter l'énergie comme la somme de trois termes

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2(m_e^* + m_t^*)} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2 n^2} + E_g, \tag{43.4}$$

où E_g est la fente énergétique entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ; $\hbar\mathbf{k}$ est la quasi-impulsion. Le premier terme de (43.4) correspond à l'énergie cinétique du mouvement libre de l'électron et du trou. Pour $\mathbf{k} = 0$ le deuxième terme correspond aux états excités discrets ($n = 1, 2, \ldots$) d'un atome

hydrogénoïde (fig. 56) dont la masse réduite serait μ, placé dans un milieu continu de permittivité ε. L'état $n = 1$ est l'état excité le plus bas. Comme le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ parcourt les N valeurs de la première zone de Brillouin, à chaque niveau d'énergie discret, défini par le deuxième terme de (43.4), correspond une bande énergétique. Ces bandes correspondent à des états du cristal en entier, et il ne faut pas les confondre avec les bandes énergétiques des états monoélectroniques, déjà étudiées dans les paragraphes précédents de ce chapitre.

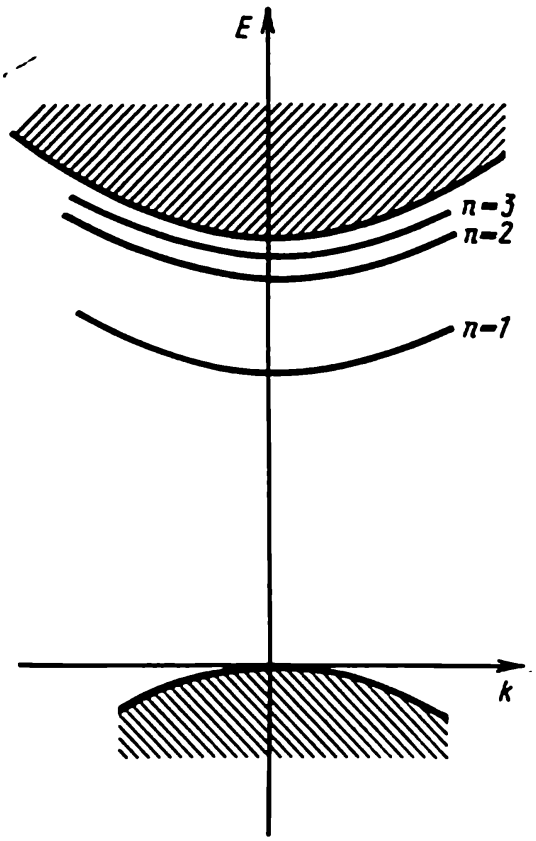


Fig. 56. Niveaux énergétiques de l'exciton de Wannier-Mott.

Le rayon de l'exciton de nombre quantique n est donné par la formule

$$R_n = \frac{n^2 \varepsilon m}{\mu} a_B, \qquad (43.5)$$

où m est la masse de l'électron libre, $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

Dans le cristal de germanium, pour $\mu \approx 0{,}2m$ et $\varepsilon \approx 16$, le rayon du premier état $R_1 \approx 80 a_B$ est nettement supérieur à la constante du réseau. Ceci justifie l'utilisation d'une description macroscopique des interactions électron-trou à l'aide de la loi de Coulomb $-e^2/\varepsilon r$, où ε est la permittivité pour les basses fréquences. A l'énergie (43.4) correspond la fonction d'onde

$$|\mathbf{k}, nlm\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\rho} \varphi_{nlm}(\mathbf{r}), \qquad (43.6)$$

où $\rho = \frac{m_e^* \mathbf{r}_e + m_t^* \mathbf{r}_t}{m_e^* + m_t^*}$ est la coordonnée du centre de masse de l'électron et du trou ;

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) f_{nl}(r). \qquad (43.6a)$$

Ici $f_{nl}(r)$ est la fonction d'onde radiale de la particule de masse réduite (43.3a) et de charge effective $e/\sqrt{\varepsilon}$, normalisée par la condition $\int_0^\infty f_{nl}^2(r)\, r^2\, dr = 1$ (voir [5], p. 179); $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ une fonction sphérique normée.

Pour un calcul plus précis des états excitoniques on doit tenir compte du caractère tensoriel de la masse effective de l'électron et du trou, ainsi que de la permittivité. Evidemment, l'interaction électron-trou ne peut être décrite par un opérateur du type $-e^2/\varepsilon r$ que pour des distances très supérieures à la constante du réseau. Le problème du choix correct du potentiel effectif d'interaction fait l'objet de nombreux travaux (voir, par exemple, [196, 197]). En toute rigueur la valeur ε dans $-e^2/\varepsilon r$ doit dépendre de r. Pour r petit, on devrait utiliser la permittivité pour des fréquences élevées, et pour r grand, la valeur de la permittivité statique (voir § 52).

Les efforts des théoriciens portent principalement sur le calcul des états excitoniques (des excitons de Wannier-Mott) dans le cas de bandes complexes: dégénérescence, anisotropie, extréma aux points $\mathbf{k} \neq 0$, etc. (voir par exemple [194, 198]). Un résumé de ces méthodes de calcul figure dans la monographie de Knox [199].

L'équation (43.3) ne tient pas compte des états de spin de l'électron et du trou. Comme l'électron et le trou sont dotés d'un spin égal à $^1/_2\hbar$, le spin total de l'exciton peut être soit égal à 0, soit égal à $\hbar$. Dans le premier cas l'exciton est qualifié de *singulet* (*paraexciton*), dans le deuxième l'exciton est *triplet* (*orthoexciton*). L'énergie de l'exciton triplet est inférieure à celle de l'exciton singulet. La différence d'énergie est égale au double de l'énergie d'interaction d'échange entre l'électron et le trou. Cette énergie a été calculée par Moskalenko et Tolpygo [198] et Elliott [200]. L'interaction d'échange est par nature une interaction de contact, c'est pourquoi elle est proportionnelle au carré du module de la fonction d'onde pour $r = 0$. Par conséquent, cette interaction n'est effective que dans l'état s de l'exciton, et approximativement proportionnelle au cube du rapport entre la constante du réseau et le rayon de Bohr de l'exciton.

La première preuve expérimentale de l'existence d'excitons de Wannier-Mott fut obtenue par Gross et coll. [201 à 204], qui observèrent un spectre hydrogénoïde au voisinage du front de la bande d'absorption intrinsèque. Pour pouvoir parler de spectre hydrogénoïde, il faut au moins que trois niveaux d'énergie du cristal vérifient la formule (43.4), sauf le niveau $n = 1$.

Dans le spectre de l'oxyde cuivreux à 4 K, on observe deux séries hydrogénoïdes [205 à 208]

$$E_n = 2{,}173 - \frac{0{,}0968}{n^2}\ \text{eV}, \quad n = 2, \ldots, 6,$$
$$E_n = 2{,}306 - \frac{0{,}154}{n^2}\ \text{eV}, \quad n = 2, 3, 4. \qquad (43.7)$$

D'après Elliott [195], la présence de deux séries est due aux états excitoniques formés par deux branches de la bande de valence et une bande de conduction. Sur cette base Elliott construisit le schéma de la structure de bandes de Cu_2O au voisinage de $\mathbf{k} = 0$ [200].

En étudiant les spectres d'un cristal de CdS, Thomas et Hopfield [168, 209, 210] construisirent une structure de bandes correspondant à trois séries excitoniques. Moskalenko et Chmigliouk [211] indiquèrent la nécessité de tenir compte de l'éclatement des termes excitoniques, dû à la présence de plusieurs ions identiques dans la maille élémentaire. L'absorption intrinsèque de lumière polarisée par le cristal de CdS à 20 K a été étudiée par Brodin et Strachnikova [212].

L'anisotropie du cristal de CdS apparaît dans l'anisotropie des états excitoniques. Le spectre d'absorption du cristal de CdS présente trois séries d'états excitoniques correspondant à la bande de conduction et aux trois branches de la bande de valence de la figure 52. Ces séries sont notées A, B, C. Les plus basses énergies de chaque série sont respectivement égales à 2,55, 2,57 et 2,63 eV. Les bandes de la série A sont observées seulement lorsque le champ électrique de la lumière incidente est polarisé perpendiculairement à l'axe d'ordre six **c**. La première bande de cette série ($n = 1$) correspond à une force d'oscillateur de 0,026. Les bandes des séries B et C sont observées aussi bien lorsque $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ que lorsque $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Les premières bandes de ces séries ont pour force d'oscillateur pour la série B, perpendiculairement à **c** 0,014, parallèlement à **c** 0,016, pour la série C respectivement 0,008 et 0,017.

Les valeurs obtenues plus haut sont relatives aux excitons transversaux. Les excitons dont le vecteur d'onde est parallèle à **c** sont transversaux. Lorsque le vecteur d'onde est perpendiculaire à **c**, il y a des excitons transversaux et longitudinaux. Pour $n = 1$, l'énergie des excitons longitudinaux est d'environ 0,001 eV plus élevée que l'énergie des excitons transversaux. Les excitons longitudinaux n'apparaissent pas dans les interactions avec une lumière, dont le vecteur d'onde est dirigé parallèlement à l'axe **c**. Cette transition devient possible si le vecteur d'onde du photon forme un certain angle avec l'axe **c**.

D'autres cristaux présentent aussi un spectre d'excitons hydrogénoïde. C'est le cas de l'iodure de plomb PbI_2 où quatre raies intenses du spectre sont distribuées selon la formule

$$E_n = 2{,}568 - \frac{0{,}142}{n^2} \text{ eV}, \qquad n = 2,\ 3,\ 4,\ 5. \tag{43.8}$$

La raie correspondant à $n = 1$ est située 0,08 eV plus haut que ne le prévoit la formule (43.8).

La preuve directe du déplacement des excitons de Wannier-Mott dans un cristal fut obtenue par Hopfield et Thomas [213]. Le modèle excitonique de Wannier-Mott convient lorsqu'il s'agit de décrire les excitations de basse fréquence correspondant aux niveaux quasi discrets de cristaux à permittivité élevée. L'énergie de liaison de l'exciton dans l'état $n = 1$ (constante de Rydberg) est égale à $\mu e^4/2\varepsilon^2\hbar^2$. Cette valeur est $\mu/m\varepsilon^2$ fois plus petite que l'énergie de liaison de

l'électron dans l'atome d'hydrogène (~13 eV). Dans des semi-conducteurs typiques comme le germanium ($\mu \approx 0{,}2m$, $\varepsilon \approx 16$) l'énergie de liaison est environ 0,016 eV, valeur inférieure à l'énergie moyenne d'agitation thermique à la température ordinaire. C'est pourquoi, dans ces cristaux, le concept d'exciton n'a plus de sens à la température ordinaire.

Pour certains diélectriques, on peut avoir des états excitoniques à la température ordinaire. Par exemple pour l'oxyde cuivreux, les valeurs expérimentales des constantes de Rydberg des deux séries excitoniques sont 0,1 et 0,15 eV. Dans le cristal de sulfure de cadmium, la constante de Rydberg des trois séries excitoniques est de l'ordre de 0,03 eV.

D'après (43.4) l'énergie d'excitation minimale nécessaire pour former un exciton est égale à

$$E_{1,0} = E_g - \mu e^4/2\varepsilon^2\hbar^2. \tag{43.9}$$

Par conséquent, lorsque la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence (E_g) est petite, on peut avoir

$$E_g - \mu e^4/2\varepsilon^2\hbar^2 < 0. \tag{43.10}$$

Dans ce cas, le diélectrique est instable vis-à-vis de la formation d'excitons, c'est-à-dire, à l'état fondamental, il doit y avoir des excitons dans le cristal. Cette circonstance fut remarquée dans [214]. Pour étudier cette possibilité, il est nécessaire de tenir compte de l'interaction des excitons formés et des caractéristiques de leur dissociation thermique.

La méthode de la masse effective et de la permittivité macroscopique utilisée plus haut dans la théorie des excitons n'est possible que pour des potentiels variant peu avec la distance. Pour un potentiel coulombien au voisinage de $r = 0$, cette condition n'est pas réalisée. Ainsi, même pour les cristaux qui vérifient bien une progression du type hydrogénoïde (43.7), (43.8), le premier niveau avec $n = 1$ fait exception, parce que la fonction d'onde de l'électron dans l'état $1s$ est différente de zéro pour $r = 0$.

Si les tenseurs de masse effective du trou et de l'électron sont négatifs (point critique de type M_3, voir § 42), on peut considérer les interactions coulombiennes entre l'électron et le trou comme la répulsion de deux particules de masses positives. Dans ce cas, il n'y a pas d'états liés, cependant cette interaction supplémentaire apparaît dans la variation en fréquence de la permittivité du cristal au voisinage du front d'absorption interbande [214].

Au voisinage des singularités correspondant aux points selles M_1 et M_2 (voir § 42), pour des semi-conducteurs de fente énergétique étroite, l'équation de Schrödinger fait intervenir des masses effectives de signes différents selon les directions. Dans ce cas, même pour une symétrie cylindrique, on ne peut résoudre exactement l'équa-

tion de Schrödinger. Pour quelques composés du type blende ou germanium, $|m_{\parallel}^{*}| \gg m_{\perp}$. Dans ce cas l'équation de Schrödinger

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^{*}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^{*}}\frac{\partial^2}{\partial z^2}-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right\}\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r}) \qquad (43.11)$$

peut être résolue par l'approximation adiabatique [214, 215].

Si la fonction φ vérifie l'équation

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^{*}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)-\frac{e^2}{\varepsilon\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right\}\varphi_l(x,\ y;\ z)=$$

$$=E_l(z)\,\varphi_l(x,\ y;\ z), \qquad (43.12)$$

où la variable z est considérée comme un paramètre, dans l'approximation adiabatique la solution de (43.11) peut être écrite sous la forme

$$\psi_l(\mathbf{r}) = \varphi_l(x,\ y;\ z)\,\Phi(z), \qquad (43.13)$$

où la fonction $\Phi(z)$ vérifie l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^{*}}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+E_l(z)-\mathscr{E}\right]\Phi(z)=0. \qquad (43.14)$$

Pour $z = 0$, l'équation (43.12) se ramène à l'équation d'un atome d'hydrogène bidimensionnel. Ses états liés ont pour énergie [214]

$$E_l(0) = -2m_{\perp}\,[\hbar^2\varepsilon^2\,(2l-1)^2]^{-1}, \quad l = 1,\ 2,\ \ldots$$

On obtient les valeurs $E_l(z)$ en résolvant l'équation (43.11) par la théorie des perturbations. Connaissant $E_l(z)$, on peut résoudre l'équation (43.14) dans l'approximation quasi classique. Les détails du calcul sont développés dans [214]. Les états excitoniques correspondant aux points singuliers M_1 et M_2 apparaissent en absorption sous la forme de maxima aigus [216 à 218].

Les excitons hydrogénoïdes ne sont pas observés dans les cristaux de permittivité ε faible et avec l'électron de masse effective élevée (halogénures de métaux alcalins). Dans ce cas le rayon excitonique est petit, l'approximation de la masse effective n'est pas valable et on ne peut approximer l'interaction électron-trou par un potentiel coulombien. Les travaux traitant de ce type d'excitons proposent différents modèles du potentiel d'interaction correspondant à différentes distances d'interaction [219 à 221]. La monographie de Cardona [222] fait état des différents résultats obtenus dans les calculs cités plus haut.

Jusqu'à présent, nous avons étudié des excitons dans des cristaux dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondaient au même point de l'espace $\mathbf{k}$. Dans ce cas l'énergie du photon absorbé contribue d'une part à former l'exciton et d'autre part lui communique une énergie cinétique $\hbar^2\mathbf{k}^2/(m_e^{*}+m_t^{*})$. Le spectre est alors discret, car l'absorption répond aux rè-

gles de sélection $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$, où $\mathbf{Q}$ est le vecteur d'onde de la lumière. C'est pourquoi, lorsque les phonons ne participent pas à la transition, seul le sous-niveau excitonique $E_n(\mathbf{k})$ avec $\mathbf{k} = \mathbf{Q} \approx 0$ est actif. Les transitions dans ces états excitoniques sont appelées *directes* ou *verticales*, puisque $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_t \approx 0$.

Les transitions directes sont dites *autorisées*, si les éléments matriciels de transition sont différents de zéro pour $|\mathbf{k}_e| \approx |\mathbf{k}_t| \approx 0$. La probabilité des transitions directes autorisées est proportionnelle au carré du module du moment dipolaire de transition, construit sur les fonctions de Bloch (pour $\mathbf{k} = 0$) de l'électron et du trou, et au carré du module de la fonction d'onde de l'exciton au point $r = 0$, soit $|\psi(0)|^2$.

Dans le cas de bandes paraboliques (symétrie sphérique) $|\psi(0)| \neq 0$ seulement dans les états s. La probabilité de transition est donc proportionnelle au cube du rapport de la constante du réseau au rayon de l'exciton, c'est-à-dire $v/n^3R_1^3$, où v est le volume de la maille élémentaire ; $R_1 = \varepsilon\hbar^2/\mu e^2$ est le rayon de l'exciton.

Les transitions sont dites *dipolaires interdites*, si l'élément matriciel de transition est proportionnel au carré du vecteur d'onde de l'électron. Dans le cas d'une symétrie sphérique, on ne peut exciter que des excitons dans l'état « p » et la probabilité de leur formation est proportionnelle à $v(n^2 - 1)/n^5a^5$.

Lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace $\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}_e^0$ et $\mathbf{k}_t^0$), la transition d'énergie la plus faible est indirecte. Hall, Bardeen, Blatt [223] et Dresselhaus [194] ont montré que ces transitions étaient possibles si elles s'accompagnaient de la formation (ou de l'absorption) d'un phonon de vecteur d'onde

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_e^0 - \mathbf{k}_t^0 + \mathbf{Q} \approx \mathbf{k}_e^0 - \mathbf{k}_t^0.$$

Les excitations de ce type sont appelées *excitons indirects*.

Si $\hat{B} = \frac{e}{\mu\omega}(\hat{\mathbf{e}\mathbf{p}}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r})$ est l'opérateur d'interaction de l'électron avec le photon, H_{int} l'opérateur d'interaction de l'électron avec les phonons, la probabilité de transition indirecte par unité de temps est proportionnelle à

$$\sum_f \frac{\langle 0;\ \nu_{\mathbf{q}}|\hat{B}|0f;\ \nu_{\mathbf{q}}\rangle \langle 0f;\ \nu_{\mathbf{q}}|H_{\text{int}}|\mathbf{k},\ n;\ \nu_{\mathbf{q}\pm 1}\rangle}{E_{\mathbf{k},\,n} - E_f} \times$$

$$\times\, \delta(E_{\mathbf{k},\,n} - E_0 \pm \hbar\Omega_{\mathbf{q}} - \hbar\omega),$$

où la somme s'étend à tous les états intermédiaires $|0f\rangle$ (plusieurs branches de la bande de valence). Dans quelques cas particuliers, Elliott [224] a calculé cette expression.

Comme les phonons émis ou absorbés peuvent avoir différents vecteurs d'onde, les états des électrons et des trous participant à

l'absorption peuvent avoir des vecteurs d'onde variés. C'est pourquoi le spectre d'absorption ne présente pas de maxima accusés [224, 225].

Les transitions indirectes peuvent aussi avoir lieu lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même point de l'espace $\mathbf{k}$. Dans ce cas cependant elles accompagnent seulement des transitions directes plus intenses et contribuent à l'élargissement des raies correspondantes.

D'une manière générale l'intensité des transitions indirectes augmente avec la température, comme la probabilité d'émission ou d'absorption des phonons. A basse température on observe seulement les transitions avec émission de phonons. A part les transitions étudiées plus haut, concernant un seul phonon, on peut avoir des transitions avec émission simultanée de deux phonons. Ces transitions ont été observées dans le cristal de GaP [225].

43.1. Transfert de l'énergie d'excitation électronique par les excitons. Les excitons libres jouent un rôle important dans de nombreux phénomènes optiques et photoélectriques dans les cristaux semiconducteurs. Ils déterminent les spectres d'absorption et d'émission des semi-conducteurs au voisinage du front de la bande d'absorption intrinsèque.

Lorsque le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est bien déterminé, l'état excitonique s'étend à tout le cristal de manière homogène. Dans les conditions expérimentales on excite cependant des états décrits par des paquets d'onde dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est distribué autour d'une valeur moyenne $\mathbf{k}_0$ avec une incertitude $\Delta\mathbf{k}$ petite. Ces états excités sont localisés dans une région du cristal de dimensions linéaires $\Delta x = 2\pi/\Delta\mathbf{k}$. Ils se propagent dans le cristal avec la vitesse de groupe

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar}\operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}), \tag{43.15}$$

déterminée par la structure de la bande énergétique de l'exciton.

Au cours du déplacement de l'exciton, l'énergie électronique est transférée d'un lieu à un autre du cristal, par exemple vers les centres à partir desquels s'effectue la luminescence ou vers les centres correspondant à la photoconduction, etc.

En vertu des lois de conservation de la quasi-impulsion et de l'énergie, la lumière de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ et d'énergie $\hbar\omega$ excite dans le cristal des transitions sans phonons correspondant à des excitons de vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ et d'énergie $E(\mathbf{Q}) = \hbar\omega$. Dans la transition inverse, les excitons se recombinent avec émission d'un photon de même énergie et de même vecteur d'onde. Ainsi, à basse température, pour des transitions directes sans phonons, les bandes d'absorption et de luminescence coïncident.

Dans le cristal de CdS à 4,2 K, on observe cette coïncidence résonante pour une polarisation de la lumière parallèle à l'axe hexagonal c du cristal, pour deux longueurs d'onde $\lambda = 4853$ Å et $\lambda = 4857$ Å. Ces bandes sont dues aux transitions vers les états excitoniques $n = 1$ A_L et 1 A_F correspondant aux bandes de valence complexes de CdS [226]. Gross et Razbirin [227] montrent que ces bandes possèdent une structure fine due à l'anisotropie du cristal.

Les bandes excitoniques apparaissent dans les spectres optiques plus complètement lors de transitions optiques faisant intervenir les phonons. En effet, à basse température, parallèlement à la luminescence sans phonon ($\mathbf{k} = \mathbf{Q}$), on peut voir apparaître des photons dus à la reconversion des excitons de vecteur d'onde $\mathbf{k} \neq \mathbf{Q}$ en un photon et un phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{Q} \approx \mathbf{k}$. Les phonons qui apparaissent sont ceux qui sont les plus fortement couplés aux excitons. Par exemple dans le cristal de CdS les phonons optiques longitudinaux émis ont, d'après [228], une énergie d'interaction avec les excitons de trois ordres de grandeur supérieure à celle de l'interaction excitons-phonons acoustiques.

La probabilité d'émission simultanée d'un exciton $E(\mathbf{k})$ et d'un phonon $\mathbf{q} \approx \mathbf{k}$ est proportionnelle au produit du nombre d'excitons $N(\mathbf{q})$ de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ par la probabilité $w(\mathbf{q})$ d'émission d'un phonon par un exciton. Lorsque la densité d'excitons est faible, leur répartition $N(\mathbf{q})$ sur les niveaux $E(\mathbf{k})$ de la bande suit la loi de Maxwell

$$N(\mathbf{k}) \sim \sqrt{E(\mathbf{k})} \exp(-E(\mathbf{k})/\Theta), \tag{43.16}$$

où Θ est la température en unités énergétiques.

Les études expérimentales sur des cristaux de CdS (dans l'intervalle de température de 4 K à 60 K) montrent que la luminescence avec production de phonons est proportionnelle à

$$w(k)\, N(k) \sim [E(\mathbf{k})]^{3/2} \exp(-E(\mathbf{k})/\Theta). \tag{43.17}$$

En comparant les expressions (43.16) et (43.17), les auteurs concluent que la probabilité de formation des phonons à partir d'excitons est égale à

$$w(\mathbf{k}) \sim E(\mathbf{k}) \sim \mathbf{k}^2.$$

Ce résultat confirme les travaux théoriques d'Anselm et Firsov [229]. En effet, d'après ces calculs, pour des petits vecteurs d'onde, la probabilité de formation d'un phonon est proportionnelle à $\mathbf{k}^2$. Lorsque le vecteur d'onde augmente, elle passe par un maximum pour $|\mathbf{k}| = R_1^{-1}$ (R_1 est le rayon de l'exciton), puis diminue.

La luminescence peut aussi correspondre à l'émission de deux phonons. L'équation de conservation de la quasi-impulsion

$$\mathbf{k} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$$

peut être vérifiée par de nombreuses combinaisons de $\mathbf{q}_1$ et $\mathbf{q}_2$. On doit donc s'attendre à ce que la probabilité moyenne $\overline{w(\mathbf{k})} = \overline{w(\mathbf{q}_1)}\,\overline{w(\mathbf{q}_2)}$ d'émission de deux phonons dépende peu de $\mathbf{k}$ pour les faibles valeurs de $\mathbf{k}$.

On peut grossièrement évaluer la durée de vie (ou le temps de libre parcours) de l'exciton en mesurant l'élargissement de la raie de luminescence sans phonons à partir des états excitoniques. Dans un cristal de CdS, à 4 K, la largeur de la raie de l'état $n = 1\ A_L$ est égale à 3 cm^{-1} environ ; donc le temps de libre parcours de l'exciton est $\sim 10^{-11}$ s. Lorsque la température augmente, la probabilité de diffusion de l'exciton sur les phonons augmente, et la durée de vie de l'exciton diminue. Lorsque la température atteint 77 K, la durée de vie de l'exciton dans CdS est divisée par 5.

43.2. Excitons diamagnétiques. On a montré au § 42.2 que, à basse température, pour un champ magnétique assez intense, les bandes énergétiques tridimensionnelles quasi continues se transforment en niveaux unidimensionnels de Landau. En 1959, Elliott et Loudon [190] montrèrent que dans un champ magnétique B vérifiant

$$\frac{e^3\hbar^3 B}{\mu^2 e^3 c} \gg 1, \tag{43.18}$$

les électrons des niveaux de Landau de la bande de conduction et les trous des niveaux de Landau de la bande de valence pouvaient former des états liés, appelés *excitons unidimensionnels* ou *excitons diamagnétiques.*

La condition (43.18) est vérifiée lorsque la distance énergétique entre les niveaux de Landau est très supérieure à l'énergie de l'exciton en l'absence de champ. Pour un cristal de germanium ($\varepsilon \approx 16$, $\mu = 0{,}03m$) l'inégalité (43.18) est satisfaite pour des champs $B > 9$ kOe.

Les fonctions propres et les valeurs propres des excitons diamagnétiques sont définies par l'équation

$$\left\{\frac{1}{2\mu}\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{2c}[\mathbf{Br}]\right)^2 - \frac{e^2}{\varepsilon r} - E\right\}\psi(\mathbf{r}) = 0, \tag{43.19}$$

où $\mu = m_e^* m_t^*/(m_e^* + m_t^*)$ est la masse réduite de l'électron et du trou. Représentons l'équation (43.19) dans un nouveau système de coordonnées cylindriques ρ, φ, z d'axe z dirigé dans la direction du champ magnétique. Le mouvement de la particule de masse réduite μ peut être représenté par la superposition de deux mouvements : d'un mouvement orbital dont la fréquence est la fréquence cyclotron $eB/(\mu c)$ dans le plan perpendiculaire au champ, et d'un mouvement unidimensionnel dans un champ effectif obtenu en moyennant le champ coulombien $e^2/(\varepsilon r)$ sur les fonctions radiales. Dans [220 à 232], on peut trouver des résolutions de ce problème compte tenu de la condition (43.18), au prix de quelques hypothèses complémentaires.

Ainsi, dans les champs magnétiques intenses vérifiant la condition (43.18), l'interaction coulombienne de l'électron et du trou n'est effective que dans une seule direction, celle du champ ; elle détermine la formation d'états liés d'énergie discrète.

D'habitude l'énergie cinétique du mouvement longitudinal est très inférieure à la différence d'énergie entre les niveaux de Landau du système électron-trou. On peut donc séparer le mouvement en deux : un mouvement *rapide* dans le plan perpendiculaire au champ, et un mouvement *lent* le long du champ.

L'absorption de lumière est due à la formation d'excitons diamagnétiques dans l'état fondamental ou dans des états excités. N'importe quels niveaux de Landau de la bande de valence et de la bande de conduction peuvent constituer un exciton diamagnétique.

Seules sont optiquement actives les transitions excitoniques correspondant à un électron et à un trou des niveaux de Landau d'un même nombre quantique n. Ceci signifie que l'absorption de lumière est essentiellement liée à la formation d'excitons diamagnétiques vérifiant les règles de sélection $\Delta n = 0$. La probabilité des transitions ne satisfaisant pas à cette règle est extrêmement faible (les éléments matriciels de transition sont proportionnels au carré du vecteur d'onde $\mathbf{k}$). Ceci est une conséquence de l'hypothèse suivant laquelle à la formation des excitons diamagnétiques ne participent que deux niveaux de Landau.

Jilitch [232] développa une théorie des excitons diamagnétiques reflétant la structure de bandes réelle de cristaux du type InSb. Un effet original dû au mélange de différents niveaux de Landau a été étudié par Vlassov. Dans [233], cet auteur montre qu'à côté des transitions $\Delta n = 0$ l'effet rend possibles les transitions vers des états excitoniques $\Delta n = \pm 2, \pm 4 \ldots$ Zakhartchénia, Sejsjan [234] font une revue des différentes tentatives pour observer les excitons diamagnétiques. Rashba et Edelman [235] établissent une théorie des excitons diamagnétiques dans des cristaux antisotropes à bandes non dégénérées, au voisinage des points singuliers.

Johnson [236] observa la photoexcitation d'excitons diamagnétiques dans InSb. pour des champs de $(2 \text{ à } 4) \cdot 10^4$ Oe à la température de 20 K. Dans ce composé, on sépara deux paires de maxima d'absorption de photons de polarisation parallèle au champ. Une paire est affectée à un exciton formé d'un trou lourd et d'un électron situé sur un niveau de Landau, de spin 1/2, l'autre paire correspond à un exciton constitué d'un trou lourd et d'un électron placé sur le niveau de Landau de plus basse énergie de spin $-1/2$.

43.3. Complexes exciton-impureté. Les excitons de Wannier-Mott étudiés dans le paragraphe précédent sont des excitations électroniques de cristaux idéaux, sans impuretés et sans défauts. Dans les cristaux réels il y a toujours des impuretés et des défauts qui ont une grande influence sur les propriétés optiques du cristal.

Généralisant la conception d'exciton de Wannier-Mott, Lampert [237] étudia la constitution de différents complexes, formés d'un plus grand nombre de particules que la paire électron-trou. Ces complexes peuvent être de deux types: mobiles, constitués seulement de trous et d'électrons, et immobiles, incluant des centres localisés: défauts et impuretés. Les complexes du deuxième type correspondent à la localisation de l'exciton de Wannier-Mott sur une impureté chargée ou neutre du semi-conducteur. Cette formation peut être stable, lorsque l'énergie de liaison de l'exciton avec l'impureté est supérieure à la liaison électron-trou.

Etudions d'abord la paire électron-trou (exciton) localisée au voisinage d'une impureté de charge positive. Dans les états liés de grand rayon que nous allons étudier, l'ion positif peut être considéré comme ponctuel. Supposons pour simplifier que les bandes énergétiques de l'électron et du trou soient paraboliques, et que leurs extréma soient situés au point $\mathbf{k} = 0$. Alors dans l'approximation de la masse effective l'électron et le trou placés à proximité d'un ion positif de charge unitaire e et de masse infinie, immergés dans un cristal de permittivité ε, seront décrits par l'équation de Schrödinger (sans tenir compte de spins)

$$(H - E)\,\psi\,(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2) = 0$$

avec l'hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_t^*}\Delta_2 - \frac{e^2}{\varepsilon r_1} + \frac{e^2}{\varepsilon r_2} - \frac{e^2}{\varepsilon r_{12}}, \qquad (43.20)$$

où $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ sont les coordonnées de l'électron et du trou; $r_{12} = |\,\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\,|$. Prenons pour unité d'énergie E_0 et pour unité de longueur a_0 définies par

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{me^4}{\hbar^2}\frac{m_e^*}{m}\frac{1}{\varepsilon^2} \approx 27{,}2\,\frac{m_e^*}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}\ \text{eV}, \\ a_0 &= \frac{\hbar^2}{me^2}\frac{m}{m_e^*}\varepsilon = 5{,}3\,\frac{m}{m_e^*}\cdot 10^{-9}\ \text{cm}, \end{aligned} \qquad (43.21)$$

où e et m sont la charge et la masse de l'électron libre. Dans ces unités, l'hamiltonien (43.20) devient

$$H = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \xi\Delta_2) - \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}, \qquad (43.22)$$

où $\xi = m_e^*/m_t^*$ est le rapport des masses effectives de l'électron et du trou.

L'énergie de liaison du complexe considéré est maximale ($0{,}6026\,E_0$) pour $\xi = 0$, car dans ce cas le complexe est analogue à l'ion moléculaire H_2^+. Lorsque ξ augmente, l'énergie de liaison diminue.

Pour déterminer l'énergie du complexe dans l'état fondamental, pour $\xi \neq 0$, on peut utiliser la méthode variationnelle. Dans les

premiers travaux [238, 239] on trouve un domaine de valeurs de ξ respectivement inférieures à 0,05 et à 0,13 pour lesquelles le complexe est stable. Des calculs plus complets [240, 241] montrent que la valeur limite de ξ définissant le domaine de stabilité du complexe est $\xi \leqslant 0{,}2$. La fonction variationnelle utilisée par Zinets et Sougakov [240] est

$$\Psi_f(r_1, r_2) = A\,[\exp[-\alpha(r_1 + \beta r_2)] + b \exp[-\alpha(r_{12} + \beta_1 r_2)]]\, r_2^n, \tag{43.23}$$

où α, β, β_1 et n sont des paramètres variationnels, A est le coefficient de normalisation. Les valeurs obtenues pour l'énergie de liaison et les paramètres variationnels du complexe sont indiquées dans le tableau 15 pour quelques valeurs de ξ.

Tableau 15

Energie de liaison E_s et paramètres variationnels de l'électron et du trou au voisinage d'un ion positif, d'après [242, 243]

ξ	$\alpha \approx \frac{1}{a_0}$	β	β_1	b	n	$-E_s/E_0$
0,2	1,03	0,68	0,99	1,27	1	0,50
0,1	1,09	1,52	1,76	1,49	2	0,52
0,05	1,14	2,35	2,55	1,50	3	0,54
0,02	1,17	3,58	3,72	1,39	4,5	0,56

L'approximation, par laquelle on suppose l'impureté positive ponctuelle et une interaction entre particules de type coulombien (décrite par l'hamiltonien (43.22)), est très grossière. Dans [242, 243], on obtient des corrections de l'énergie de liaison traduisant les différences pour les faibles distances entre particules entre le potentiel réel et le potentiel coulombien.

La probabilité de formation du complexe (électron-trou et ion positif) a été calculée par Sougakov et coll. [242, 243]. En supposant que les états du complexe soient décrits par la fonction (43.23) et les états du cristal sans paire électron-trou par la fonction ψ_0, la probabilité de formation du complexe par unité de temps, en première approximation, est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\frac{\partial}{\partial t} w_{f_0} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{f_0}|^2 \delta(E_f - \hbar\omega), \tag{43.24}$$

où E_f est l'énergie dépensée pour la formation du complexe ;

$$H_{f_0} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\varepsilon\omega V}} \frac{e}{m} \sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) \langle \psi_e(\mathbf{k}) | \hat{\mathbf{e}}\mathbf{p} | \psi_t(\mathbf{k}) \rangle ;$$

$\mathbf{e}$ est le vecteur unitaire caractérisant la polarisation du photon; $\hat{\mathbf{p}}$ l'opérateur impulsion de l'électron; e, m la charge et la masse de l'électron; $\psi(\mathbf{k})$ les fonctions de Bloch de l'électron et du trou;

$$G(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int \Psi_f(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t)]\, d^3r_e d^3r_t$$

sont les composantes de Fourier de la fonction d'onde du complexe. Si l'on pose $\langle \psi_e(\mathbf{k}) \mid \hat{\mathbf{ep}} \mid \psi_t(\mathbf{k}) \rangle \approx \psi_e(0) \mid \hat{\mathbf{ep}} \mid \psi_t(0)\rangle$, alors

$$\frac{\partial}{\partial t} w_{f_0} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{2\pi\hbar}{\varepsilon\omega V}\right) \frac{e^2}{m^2} F(\xi) \left|\langle \psi_e(0) \right| \hat{\mathbf{ep}} \left| \psi_t(0)\rangle\right|^2 \delta(E_f - \hbar\omega). \tag{43.25}$$

D'après [190] on peut poser $\langle \psi_e(0) \mid \hat{\mathbf{ep}} \mid \psi_t(0)\rangle \approx iemE_g a$, où a est la constante du réseau, E_g est l'énergie de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans [242] on donne pour expression de la fonction $F(\xi)$ figurant dans (43.25)

$$F(\xi) = \left\{ \frac{4\pi A (n+2)!}{\alpha^{n+3}} \left[\frac{1}{(1+\beta)^{n+3}} + \frac{b}{\beta_1^{n+3}} \right] \right\}^2.$$

En particulier, dans le cristal de GaAs ($m_e^* = 0{,}071m$; $m_t^* = 0{,}68m$; $\varepsilon = 12$) $F \approx 60$.

La paire électron-trou (exciton) peut aussi former un complexe avec un ion d'impureté négatif. Dans ce cas toutes les formules trouvées peuvent être utilisées à condition d'inverser le rôle de l'électron et du trou. Par exemple le paramètre ξ sera égal à m_t^*/m_e^*. Dans certains cristaux l'exciton peut se lier à un défaut ou à une impureté neutre.

D'habitude l'énergie de liaison exciton-impureté est extraordinairement petite: de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} eV. Pour un semi-conducteur à extréma de bandes d'énergie pour $\mathbf{k} = 0$, lorsque l'énergie d'interaction de l'exciton avec l'impureté (neutre ou chargée) est inférieure à l'énergie de liaison de la paire électron-trou formant l'exciton, la force d'oscillateur (probabilité) de la transition optique dipolaire autorisée directe a une valeur anormalement élevée par rapport à celle de l'exciton libre. Cet effet fut remarqué dans [244], lors de l'étude des cristaux de ZnO, et dans [245] pour les cristaux de CdS. Les recherches expérimentales les plus complètes sur l'intensité anormale de l'absorption du complexe exciton-impureté dans le CdS font l'objet des travaux de Timoféev et Ialovets [246]. Ils découvrirent que la force d'oscillateur des complexes impureté-exciton faiblement liés dans CdS est de trois ordres de grandeur et plus supérieure à la force d'oscillateur de la transition optique vers l'état le plus bas de l'exciton libre.

Les premières explications théoriques de ce phénomène intéressant ont été données par Rashba et Gourgénichvili [247]. Ces auteurs montrent que, lors de la formation du complexe exciton-impureté,

l'environnement immédiat du cristal participe à l'absorption de lumière. Plus la bande excitonique est large et plus l'énergie de formation du complexe se rapproche du bord inférieur de la bande excitonique, plus la participation des états excitoniques libres est importante dans le processus d'absorption. Dans [247], on obtient une expression simple reliant la force d'oscillateur du complexe (F_{com}) à la force d'oscillateur de l'exciton libre (F_{ex})

$$F_{com} = \left(\frac{\Delta E}{E_s}\right)^{3/2} F_{ex},$$

où ΔE est la largeur de la bande excitonique, E_s est l'énergie de liaison du complexe. Dans [248, 249], on trouve des calculs plus détaillés de la force d'oscillateur de quelques types de complexes dans les cristaux.

Comme les cristaux semi-conducteurs contiennent d'habitude des impuretés de types différents, pour des températures suffisamment basses ($\Theta \ll E_{com}$), la luminescence fondamentale du cristal aura pour origine la dissociation du complexe exciton-impureté. Les états de ce complexe sont situés à plus basse énergie que les autres états et présentent une force d'oscillateur importante.

Dans [250, 251], on décrit la photoluminescence de complexes d'impureté dans un cristal de carbure de silicium. Cette luminescence est due à l'émission de lumière par annihilation des excitons au contact d'atomes d'azote ionisés (complexe à trois particules) ou neutres (complexe à quatre particules), occupant dans le cristal trois sites non équivalents. Les spectres d'absorption correspondant aux complexes excitoniques dans le carbure de silicium furent d'abord découverts par Gorban et coll. [252].

On a beaucoup discuté [253 à 257] au sujet de la formation de complexes à deux excitons (*biexciton* ou *molécule excitonique*). L'énergie de liaison de deux électrons et de deux trous, comparativement à l'énergie de dissociation de deux excitons, dépend beaucoup de la valeur $\xi = m_e^*/m_t^*$. Lorsque ce paramètre est petit, on peut utiliser l'approximation adiabatique, et le complexe rappelle la molécule d'hydrogène.

La molécule excitonique, visiblement, fut découverte expérimentalement par Haynes [258] dans le silicium; puis par Nikitine et coll. [259] dans CuCl; Packard et coll. [260] dans le cristal de ZnO; A la Guillaume et coll. [261] dans le Ge et le Si. Cependant des recherches expérimentales et théoriques sont encore nécessaires pour préciser les conditions de formation des biexcitons dans des semiconducteurs de types différents. Lorsque les masses de l'électron et du trou sont du même ordre de grandeur, l'énergie cinétique du trou contribue de manière importante à l'énergie totale, et le système est moins stable. Dans le cas limite où $m_e^* = m_t^*$, le biexciton ressemble au système étudié par Xylleras et Ore, constitué de deux

positrons [262]. Pour $\varepsilon = 10$, l'énergie de liaison d'un biexciton constitué d'électrons et de trous de masses égales serait si petite ($\sim 10^{-4}$ eV) que le complexe se dissocierait même aux très basses températures.

43.4. Propriétés collectives des excitons. Les excitons dans les semi-conducteurs apparaissent comme des formations assez labiles, de faible énergie ($\sim 10^{-2}$ eV) et de grand rayon ($\sim 10^{-6}$ cm). Il n'en reste pas moins qu'à très basse température, ce sont des quasi-particules. Dans l'état singulet, les excitons ont un spin nul et peuvent être classés dans la catégorie des bosons. C'est pourquoi Moskalenko [253, 263] et d'autres auteurs [264, 265] étudièrent la possibilité d'une condensation de Bose des excitons.

Si l'on pouvait considérer le système excitonique comme un gaz de Bose presque parfait, en raison de la petite masse effective des excitons ($\sim 10^{-27}$ à 10^{-28} g) la condensation de Bose devrait déjà commencer vers 100 K pour une concentration de 10^{18} cm^{-3}.

Pour des concentrations 10^{17} à 10^{18} cm^{-3}, la distance moyenne entre excitons est comparable à leur rayon, c'est pourquoi leur interaction devient importante. Par conséquent le comportement d'un système d'excitons n'est pas le même que celui d'un gaz de Bose presque parfait. Cependant, pour une faible densité en excitons, en dépit des attractions faibles s'exerçant entre eux, Keldych et Kozlov [266] montrèrent que le système excitonique, pour des températures assez basses, pouvait présenter une condensation de Bose.

Lorsque l'on étudie un système d'excitons, il ne faut pas oublier que, par suite de leurs interactions (effet d'écran réciproque), l'énergie de liaison des excitons varie. Dans un système d'excitons de grand rayon, pour des densités élevées à basse température, les attractions entre excitons peuvent conduire à la formation de gouttes métalliques. Keldych et coll. [267] furent les premiers à mentionner ce phénomène. La transition du système excitonique vers l'état métallique fut étudiée par Asnin et Rogatchev [268, 269] dans les cristaux de germanium. Ces auteurs montrèrent que la condensation des excitons en gouttes se produit seulement pour des densités excitoniques supérieures à 10^{15} cm^{-3}. Au fur et à mesure que la concentration augmente, le nombre de gouttes croît rapidement et la phase gazeuse — les excitons libres — disparaît progressivement.

Keldych [270] étudia les états cohérents du système exciton-photon en tenant compte que les éléments constitutifs de l'exciton — les électrons et les trous — étaient des fermions. En particulier le cas d'une distribution inhomogène des excitons dans le cristal fut étudié. Moskalenko et coll. [271] montrèrent que, dans certains cas, la distribution inhomogène des excitons dipolaires actifs et des photons pouvait être à l'origine de la formation de vortex.

CHAPITRE IX

EXCITATIONS COLLECTIVES DANS LES CRISTAUX MOLÉCULAIRES

§ 44. Excitations collectives d'un cristal formé de molécules immobiles

Les cristaux moléculaires recouvrent une large classe de solides, pour lesquels l'énergie de liaison intramoléculaire est très supérieure à l'énergie d'interaction des molécules. Les molécules de ces cristaux présentent alors certaines singularités.

Presque tous les composés organiques, sauf les sels des bases organiques, les hydro-haloïdes de cations organiques et quelques bases ioniques forment des cristaux moléculaires. Quelques composés inorganiques (molécules d'azote, d'oxygène, ainsi que des molécules composées d'azote et de phosphore) forment aussi des cristaux moléculaires. Les cristaux constitués d'atomes de gaz rares sont aussi de type moléculaire.

Dans les cristaux organiques, les distances entre atomes d'hydrogène appartenant à des molécules différentes ne sont jamais inférieures à 2,2-2,4 Å, tandis que la distance de ces atomes aux atomes de carbone qui leur sont chimiquement liés est voisine de 1 Å. Les atomes de carbone de molécules voisines sont distants au minimum de 3,3 Å, à l'intérieur d'une même molécule, cette distance est 1,2 à 1,5 Å [272].

Dans la majorité des cristaux moléculaires, la liaison entre les molécules est due aux forces faibles de Van der Waals. C'est pourquoi la chaleur de sublimation de nombre d'entre eux est comprise entre 10 à 20 kcal/mole ; elle est donc environ 10 à 20 fois plus petite que l'énergie de dissociation d'une molécule isolée. Les cristaux moléculaires sont caractérisés par une faible chaleur latente de fusion et de vaporisation. La vaporisation libère les molécules complètes. Presque tous les cristaux moléculaires (excepté O_2 et NO) sont diamagnétiques dans l'état fondamental, c'est-à-dire que la somme de tous les spins électroniques est nulle.

Dans ce livre nous nous intéresserons aux excitations électroniques et électro-vibratoires (vibroniques) du cristal. La théorie doit expliquer comment varient les états énergétiques des molécules lors de la formation du cristal et quelles sont les propriétés de ces cristaux lorsqu'on les soumet à l'action d'un rayonnement électromagnétique.

Dans un cristal, contrairement aux gaz, les molécules sont placées dans un ordre déterminé. Kitaïgorodski [272] montra, en première approximation, que la distribution spatiale des molécules était définie par le *modèle de l'empilement compact*. Dans ce modèle les atomes formant les molécules sont assimilés à des sphères de rayon moyenné par rapport aux différentes molécules (~1,80 Å pour le carbone; ~1,17 Å pour l'hydrogène; 1,58 Å pour l'azote; 1,52 Å pour l'oxygène). L'empilement de ces atomes sphériques constitue un modèle

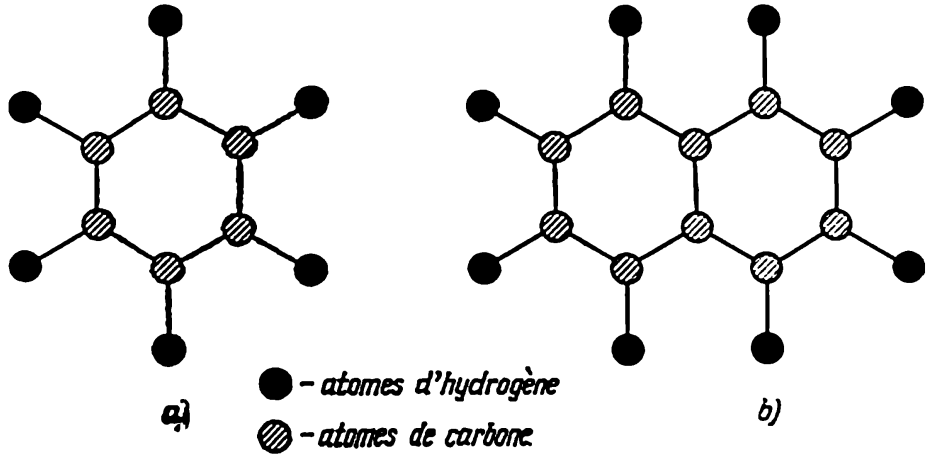


Fig. 57. Structure des molécules de benzène (*a*) et de naphtalène (*b*).

de molécule dont la surface extérieure est formée par la juxtaposition des atomes sphériques périphériques. La structure du cristal moléculaire est alors déterminée par la condition d'empilement compact de ces modèles moléculaires volumiques.

Si, en conservant l'arrangement ordonné des molécules, on pouvait faire tendre vers zéro les interactions moléculaires, on obtiendrait le modèle du gaz orienté. Ce modèle est parfois utilisé pour expliquer grossièrement certaines propriétés spectrales et optiques des cristaux moléculaires. Toutefois, comme nous le verrons plus loin, la présence de faibles interactions moléculaires fait apparaître toute une série de propriétés originales des cristaux réels, les différenciant du modèle du gaz orienté. Ces singularités sont particulièrement accusées lorsque l'on étudie les états excités du cristal. On voit alors apparaître de nouvelles interactions. En particulier les interactions résonantes dont l'énergie décroît seulement comme la troisième puissance de l'inverse de la distance jouent un rôle important.

Parmi les cristaux moléculaires, une place particulière revient aux cristaux constitués de molécules anisotropes de benzène, naphtalène, anthracène et d'autres composés contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques de carbone (fig. 57.) Les excitations électroniques d'énergie la plus basse correspondent dans ces molécules à des transitions

quantiques des électrons π des atomes de carbone dans les noyaux aromatiques. A la périphérie de ces molécules, des atomes d'hydrogène sont solidement attachés aux atomes de carbone par des liaisons σ. On peut dire ainsi que les électrons π sont les électrons « internes » de la molécule. C'est pourquoi dans le cristal, le recouvrement des fonctions d'onde correspondant aux électrons π de deux molécules voisines est très petit.

Etudions les états excités du cristal correspondant à des excitations intramoléculaires (de la molécule isolée) sans tenir compte des oscillations de la molécule dans le cristal. Nous supposons donc que les molécules sont solidement fixées dans leur position d'équilibre. Supposons que chaque maille élémentaire du cristal contienne σ molécules. La position des molécules dans le cristal sera déterminée par les vecteurs

$$\mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, \sigma, \tag{44.1}$$

où le vecteur du réseau $\mathbf{n}$ indique la position de la maille élémentaire et $\boldsymbol{\rho}_\alpha$ la position de la molécule α dans la maille élémentaire. On suppose en outre que l'indice α caractérise aussi l'orientation de la molécule. Les molécules possédant le même indice α s'échangent par des translations du réseau, elles sont *équivalentes par translation*.

Lorsque l'on étudie les propriétés volumiques de gros cristaux, contenant N ($\gg 1$) mailles élémentaires, le choix des conditions aux limites à la surface du cristal ne joue pas un rôle important. Pour plus de commodité nous choisirons pour conditions aux limites les conditions cycliques de grande période (voir § 4).

Dans la représentation en coordonnées, l'opérateur énergie du cristal contenant des molécules immobiles identiques peut s'écrire

$$H = \sum_n H_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m}{}' V_{nm}, \tag{44.2}$$

où $n = \{\mathbf{n}, \alpha\}$, $m = \{\mathbf{m}, \beta\}$; $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$ sont des vecteurs du réseau; le signe prime figurant près du deuxième signe de sommation indique que l'on omet le terme $\mathbf{n}, \alpha = \mathbf{m}, \beta$. L'opérateur (44.2) agit dans l'espace des fonctions dépendant des coordonnées internes de toutes les molécules du cristal; H_n est l'opérateur énergie caractérisant les états internes des molécules occupant la position $\mathbf{n}, \alpha$; V_{nm} est l'opérateur d'interaction des molécules $\mathbf{n}\alpha$ et $\mathbf{m}\beta$. Ainsi, contrairement à la théorie des excitons de Wannier-Mott, l'étude des états électroniques des cristaux moléculaires doit être menée directement dans l'approximation polyélectronique.

La forme exacte de l'opérateur H_n est inconnue, c'est pourquoi il convient d'admettre que ses fonctions propres φ_{nf} et ses valeurs propres ε_f sont des paramètres de la théorie. Souvent on considère que les opérateurs H_n sont des opérateurs tenant compte des déformations

que subissent les molécules dans le cristal par suite de leurs interactions non résonantes avec leurs plus proches voisins. En particulier, les opérateurs H_n ne doivent pas refléter la symétrie des molécules libres, mais la symétrie de site des molécules aux points n du cristal. Dans ce cas les opérateurs V_{nm} contiennent la partie restante des interactions intermoléculaires, c'est-à-dire la partie de ces interactions qui ne peut pas rentrer dans H_n.

Si l'on néglige le recouvrement des fonctions d'onde φ_{nf} des molécules voisines, on peut admettre que sont vérifiées les conditions générales d'orthogonalité

$$\langle \varphi_{nf} \mid \varphi_{mg} \rangle = \delta_{fg}\delta_{nm}. \tag{44.3}$$

Supposons que la valeur $f = 0$ correspond à l'état fondamental. Les transitions quantiques entre l'état fondamental φ_{n0} et l'état excité φ_{nf} de la molécule située au site n sont caractérisées par des moments multipolaires. Le plus important est le moment électrique dipolaire de transition défini par les éléments de matrice

$$\mathbf{d}_{nf} = e \langle \varphi_{nf} \mid \mathbf{r} \mid \varphi_{n0} \rangle, \tag{44.4a}$$

dont la direction, dans le cas de molécules anisotropes, est définie par l'orientation de la molécule n dans le réseau. Si le moment dipolaire électrique de transition $\mathbf{d}_{nf}$ est nul (par exemple pour des transitions entre états de même parité spatiale), l'interaction avec la lumière peut correspondre au moment dipolaire magnétique de transition de composantes

$$m_{nf}^{(z)} = e \left\langle \varphi_{nf} \left| x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right| \varphi_{n0} \right\rangle, \ldots, \tag{44.4b}$$

ou aux moments quadrupolaires électriques de transition de composantes

$$Q_{nf}^{(xy)} = e \langle \varphi_{nf} \mid xy \mid \varphi_{n0} \rangle, \ldots \tag{44.4c}$$

ou encore à des transitions de multiplicité plus élevée (voir [5], § 9b).

Pour analyser les excitations collectives du cristal, il convient de passer dans la représentation de seconde quantification ([273] à [276]). Dans cette représentation, tous les opérateurs sont exprimés en fonction des opérateurs B_{nf}^{+} et B_{nf}. L'opérateur B_{nf}^{+} caractérise la transition de la molécule n de l'état fondamental à l'état excité f; l'opérateur B_{nf} caractérise la transition inverse. En particulier l'opérateur énergie (44.2) devient

$$H = \mathscr{E}_0 + \sum_{n,f} (\Delta e_f + D_f) B_{nf}^{+} B_{nf} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{n,m,f,g}{}' M_{nm}^{fg} (B_{nf}^{+} + B_{nf})(B_{mg}^{+} + B_{mg}), \tag{44.5}$$

où $\mathcal{E}_0$ est l'énergie du cristal dans l'état fondamental ; $\Delta\varepsilon_f = \varepsilon_f - \varepsilon_0$ est l'énergie de transition de la molécule dans l'état excité f ;

$$D_f = \sum_{m(\neq n)} \{\langle\varphi_n^f\varphi_m^0|V_{nm}|\varphi_m^0\varphi_n^f\rangle - \langle\varphi_n^0\varphi_m^0|V_{nm}|\varphi_m^0\varphi_n^0\rangle\} \qquad (44.6)$$

est la variation de l'énergie d'interaction de toutes les autres molécules du cristal avec une molécule donnée du cristal, lorsque celle-ci passe dans l'état excité f ;

$$M_{nm}^{fg} = \langle\varphi_n^f\varphi_m^0|V_{nm}|\varphi_m^g\varphi_n^0\rangle, \qquad M_{nm}^{ff} \equiv M_{nm}^f \qquad (44.7)$$

est l'élément de matrice correspondant à l'échange d'excitations entre les molécules n et m.

L'opérateur $B_{nf}^+B_{nf}$ définit la probabilité de trouver la molécule n dans l'état excité f. Puisque chaque molécule ne peut se trouver que dans un seul état excité à la fois et que le nombre total de molécules du cristal est σN, les opérateurs B_{nf} sont définis dans l'espace des fonctions satisfaisant aux égalités opératorielles

$$\sum_f B_{nf}^+B_{nf} = 1, \qquad \sum_{n,f} B_{nf}^+B_{nf} = \sigma N. \qquad (44.8)$$

D'après les conditions d'orthogonalité (44.3), les opérateurs B_{nf} vérifient les relations de commutation

$$[B_{nf},\ B_{mg}] = [B_{nf},\ B_{mg}^+] = 0 \text{ si } n \neq m \text{ ou } f \neq g. \qquad (44.9a)$$

Pour des opérateurs relatifs à une même paire d'indices on a

$$B_{nf}B_{nf}^+ + B_{nf}^+B_{nf} = 1, \quad B_{nf}^2 = (B_{nf}^+)^2 = 0, \qquad (44.9b)$$

c'est-à-dire que les opérateurs B_{nf}^+ et B_{nf} vérifient les relations de commutation des opérateurs de Fermi. Par conséquent, ce sont des opérateurs de Pauli (voir § 17).

Par la suite nous étudierons les états excités du cristal correspondant à l'excitation d'une seule molécule. Dans ces états, la valeur moyenne de l'opérateur $B_{nf}^+B_{nf}$ est égale à $(\sigma N)^{-1}$. A cette grandeur près, les relations de commutation (44.9) deviennent

$$[B_{nf},\ B_{mg}] = \delta_{nm}\delta_{fg}. \qquad (44.10)$$

Donc, si l'on néglige la petite valeur $(\sigma N)^{-1}$, les opérateurs B_{nf}^+ et B_{nf} vérifient les relations de commutation de Bose. Cette approximation sera utilisée dans la suite de ce livre.

Pratiquement, pour tous les cristaux moléculaires, lors d'une excitation électronique, on a l'inégalité

$$L_{\alpha\beta}^{(f)}(\mathbf{k}) \ll \Delta\varepsilon_f + D_f, \qquad (44.11)$$

où

$$L_{\alpha\beta}^{(f)}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}} M_{n\alpha}^{(f),\,m\beta} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})]. \qquad (44.12)$$

Dans ce cas, d'après [276] (chap. III, § 3), on peut utiliser l'*approximation de Heitler-London* (ou *du champ moléculaire*) dans laquelle l'opérateur énergie (44.5) prend la forme simplifiée

$$H = \mathcal{E}_0 + \sum_{n,\, f} (\Delta\varepsilon_f + D_f)\, B^+_{nf} B_{nf} + \sum'_{\substack{n,\, m \\ f,\, g}} M^{fg}_{nm} B^+_{nf} B_{mg}. \quad (44.13)$$

Comme les opérateurs B^+_{nf} et B_{nf} caractérisent les états de molécules séparées, rigidement fixées en des sites n du réseau, la représentation dans laquelle tous les opérateurs s'expriment en fonction de B^+_{nf} et B_{nf} sera appelée *représentation par sites*. Maintenant nous allons étudier, en faisant des approximations diverses, les valeurs propres de l'opérateur énergie du cristal donné dans la représentation par sites (44.13).

44.1. Excitons moléculaires dans des cristaux à une molécule par maille élémentaire. Pour les cristaux à une molécule par maille élémentaire, les indices n et m se réduisent aux vecteurs $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$ du réseau et l'opérateur (44.13) devient

$$H = \mathcal{E}_0 + \sum_{\mathbf{n},\, f} (\Delta\varepsilon_f + D_f)\, B^+_{\mathbf{n}f} B_{\mathbf{n}f} + \sum'_{\mathbf{n},\, \mathbf{m}} M^{fg}_{\mathbf{nm}} B^+_{\mathbf{n}f} B_{mg}. \quad (44.14)$$

Etudions deux simplifications de l'opérateur (44.14).

A. On se place dans le cas où un seul niveau intramoléculaire est excité. Supposons qu'il y ait une ou plusieurs excitations intramoléculaires non dégénérées f_0 vérifiant l'inégalité

$$M^{f,\, g}_{\mathbf{n},\, \mathbf{m}} \ll M^{f_0 f_0}_{\mathbf{n},\, \mathbf{m}} \equiv M^{f_0}_{\mathbf{n},\, \mathbf{m}}. \quad (44.15)$$

Chaque niveau f_0 peut être considéré comme indépendant de tous les autres. L'élément de matrice $M^{f_0}_{\mathbf{nm}}$ caractérise l'échange d'excitation résonant (d'énergie $\Delta\varepsilon_{f_0}$) entre les molécules $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$.

L'excitation du cristal correspondant à l'excitation intramoléculaire d'énergie $\Delta\varepsilon_{f_0}$ est définie par l'hamiltonien

$$\Delta H_f = H - \mathcal{E}_0 = \sum_{\mathbf{n}} (\Delta\varepsilon_f + D_f)\, B^+_{\mathbf{n}f} B_{\mathbf{n}f} + \sum'_{\mathbf{n},\, \mathbf{m}} M^{ff}_{\mathbf{nm}} B^+_{\mathbf{n}f} B^1_{\mathbf{m}f}. \quad (44.16)$$

Dans cette expression et dans les expressions suivantes on ne fait pas figurer l'indice 0 à côté de la lettre f.

Pour diagonaliser l'opérateur (44.16), il convient de passer des opérateurs de Bose B_{nf} vérifiant les relations de commutation

$$[B^{\mathbf{n}}_{nf},\ B^{+1}_{\mathbf{m}f}] = \delta_{\mathbf{nm}}, \quad [B_{nf},\ B^{\mathbf{II}}_{\mathbf{m}f}] = 0 \quad (44.17)$$

à de nouveaux opérateurs de Bose $B_f(\mathbf{k})$ définis par la transformation unitaire

$$B_{\mathbf{n}f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_f(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{kn}), \quad (44.18)$$

où N est le nombre de mailles élémentaires du cristal ; $\mathbf{k}$ est un vecteur d'onde prenant N valeurs discrètes dans la première zone de Brillouin. Les opérateurs $B_f(\mathbf{k})$ vérifient les relations de commutation de Bose

$$[B_f(\mathbf{k}),\ B_f^+(\mathbf{k}')] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad [[B_f(\mathbf{k}),\ B_f(\mathbf{k}')] = 0. \tag{44.19}$$

Par conséquent les opérateurs $B_f^+(\mathbf{k})$ créent des états caractérisés par le nombre quantique f et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Les opérateurs $B_f(\mathbf{k})$ annihilent les mêmes états.

Substituant (44.18) dans (44.16), nous trouvons

$$\Delta H = \sum_{f,\,\mathbf{k}} [\Delta e_f + D_f + L_f(\mathbf{k})]\, B_f^+(\mathbf{k})\, B_f(\mathbf{k}), \tag{44.20}$$

où

$$L_f(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}(\neq \mathbf{n})} M_{\mathbf{nm}}^{ff} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})]. \tag{44.21}$$

L'opérateur (44.20) est diagonal par rapport aux opérateurs $N_f(\mathbf{k}) = B_f^+(\mathbf{k})\, B_f(\mathbf{k})$ du nombre d'occupation des états excités $\mathbf{k}$, f. Ses fonctions propres seront $|\ldots, N_f(\mathbf{k}), \ldots\rangle$, où les nombres quantiques $N_f(\mathbf{k}) = 0, 1, 2, \ldots$ indiquent le nombre d'excitations de type $\mathbf{k}$, f. Ces excitations s'appellent *excitons moléculaires* ou *excitons de Frenkel*. Rappelons que nous n'étudions que des états excités du cristal vérifiant $N_f(\mathbf{k}) \ll N$. L'énergie correspondante est

$$E_f(\mathbf{k}) = \Delta e_f + D_f + L_f(\mathbf{k}). \tag{44.22}$$

Donc à un état excité non dégénéré de la molécule isolée correspondent N états excités du cristal différant par les valeurs du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de la première zone de Brillouin. Dans des cristaux de grandes dimensions (par rapport à la constante du réseau) les niveaux énergétiques correspondants constituent une bande quasi continue d'états excités, formée de N sous-niveaux. Chaque excitation, associée à une valeur déterminée du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est une excitation collective s'étendant à tout le cristal.

En inversant la transformation (44.18), nous obtenons

$$B_f^+(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} B_{\mathbf{n}f}^+ \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}). \tag{44.23}$$

Cette expression montre que toutes les molécules du cristal jouent un rôle identique dans le processus d'excitation. L'excitation « embrasse » le cristal dans son ensemble.

L'énergie des états excitoniques du cristal s'exprime de manière explicite en fonction du vecteur d'onde par la somme (44.21). Pour des cristaux centrosymétriques dans le domaine de petites valeurs de $\mathbf{k}$ pour chaque direction définie par le vecteur unitaire s, l'énergie

d'excitation (44.22) dépend du carré de la valeur absolue de $\mathbf{k}$:

$$E(\mathrm{s}k) = E(\mathrm{s}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*(\mathrm{s})}, \tag{44.24}$$

où la grandeur m^* (s) s'appelle *masse excitonique effective*. Dans le cas général, E (s) et m^* (s) dépendent de la direction du vecteur unitaire s. Ainsi pour $\mathbf{k} = 0$, E (sk) est une fonction non analytique du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. La masse effective de l'exciton m^* (s) peut être tant positive que négative. Pour une masse effective positive, l'énergie de l'exciton croît lorsque le module de $\mathbf{k}$ augmente, et c'est l'inverse pour une masse effective négative.

B. Plusieurs niveaux moléculaires proches sont excités. Supposons que la molécule présente σ niveaux excités f, $g = 1, 2, \ldots, \sigma$, et que les éléments matriciels $M^{fg}_{\mathbf{nm}}$ correspondants aient une valeur absolue voisine de celle des éléments matriciels $M^{f}_{\mathbf{nm}}$ et $M^{g}_{\mathbf{nm}}$. Nous supposons en outre que tous les autres états moléculaires excités l vérifient l'inégalité

$$M^{fl}_{\mathbf{nm}},\ M^{gl}_{\mathbf{nm}} \ll M^{f}_{\mathbf{nm}},\ M^{g}_{\mathbf{nm}}.$$

Dans ce cas la partie de l'opérateur (44.13) relative aux σ niveaux excités s'écrit

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{f=1}^{\sigma} (\Delta \mathrm{e}_f + D_f)\, B^{+}_{\mathbf{n}f} B_{\mathbf{n}f} + \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}}{}' \sum_{g=1}^{\sigma} M^{fg}_{\mathbf{nm}} B^{+}_{\mathbf{n}f} B_{\mathbf{m}g}. \tag{44.25}$$

La diagonalisation de l'opérateur (44.25) est réalisée en deux étapes. Effectuons d'abord la transformation canonique

$$B^{+}_{\mathbf{n}f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B^{+}_{f}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{kn}). \tag{44.26}$$

Alors (44.25) devient

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{k},\,g,\,f} \mathscr{L}^{fg}(\mathbf{k})\, B^{+}_{f}(\mathbf{k})\, B_{g}(\mathbf{k}), \tag{44.27}$$

où

$$\mathscr{L}^{fg}(\mathbf{k}) \equiv (\Delta \mathrm{e}_f + D_f)\, \delta_{fg} + L^{fg}(\mathbf{k}), \tag{44.28}$$

$$L^{fg}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} M^{fg}_{\mathbf{nm}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})]. \tag{44.28a}$$

Ensuite, pour diagonaliser l'opérateur (44.27), il convient d'utiliser la transformation canonique (voir [5], § 52)

$$B_f(\mathbf{k}) = \sum_{g} u_{fg}(\mathbf{k})\, a_g(\mathbf{k}). \tag{44.29}$$

Cette transformation fait intervenir une matrice $(u_{fg}(\mathbf{k}))$ unitaire

$$\sum_{f=1}^{\sigma} u_{fg}u_{fl}^{*} = \delta_{gl}, \quad \sum_{l=1}^{\sigma} u_{gl}^{*}u_{fl} = \delta_{gl}. \tag{44.30}$$

Les nouveaux opérateurs $a_f(\mathbf{k})$ vérifient les relations de commutation de Bose

$$[a_f(\mathbf{k}),\ a_g^{+}(\mathbf{k}')] = \delta_{\mathbf{kk}'}\delta_{fg},\ [a_f(\mathbf{k}),\ a_g(\mathbf{k}')] = 0.$$

La transformation (44.29) permet de donner à l'opérateur (44.27) une forme diagonale

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{k},\,f} E_f(\mathbf{k})\, a_f^{+}(\mathbf{k})\, a_f(\mathbf{k}), \tag{44.31}$$

pourvu que $E_f(\mathbf{k})$ et $u_{fg}(\mathbf{k})$ vérifient pour chaque valeur fixe de $\mathbf{k}$ le système homogène

$$\sum_{f=1}^{\sigma} (\mathcal{L}^{gf}(\mathbf{k}) - E_s(\mathbf{k})\,\delta_{gf})\, u_{sf}(\mathbf{k}) = 0. \tag{44.32}$$

Ce système admet des solutions non nulles si

$$\det\{\mathcal{L}^{gf}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\,\delta_{gf}\} = 0.$$

Les σ racines $E_s(\mathbf{k})$ de cette équation du σ-ième degré définissent σ bandes excitoniques qui peuvent se recouvrir mutuellement.

En particulier, quand $\sigma = 2$, il est plus commode de chercher la matrice unitaire $u_{sf}(\mathbf{k})$ sous la forme

$$u_{fs}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \cos\varphi(\mathbf{k}) & -\sin\varphi(\mathbf{k}) \\ \sin\varphi(\mathbf{k}) & \cos\varphi(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \tag{44.33}$$

Le système (44.32) devient alors

$$(\mathcal{L}^{11}(\mathbf{k}) - E)\cos\varphi - L^{12}(\mathbf{k})\sin\varphi = 0,$$
$$L^{21}(\mathbf{k})\sin\varphi + (\mathcal{L}^{22}(\mathbf{k}) - E)\cos\varphi = 0.$$

Les solutions sont

$$E_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}\{\mathcal{L}^{11}(\mathbf{k}) + \mathcal{L}^{22}(\mathbf{k}) -$$
$$-(-1)^s\sqrt{[\mathcal{L}^{11}(\mathbf{k}) - \mathcal{L}^{22}(\mathbf{k})]^2 + 4|L^{12}(\mathbf{k})|^2}\}, \tag{44.34}$$

$s = 1, 2$. A chaque valeur $E_s(\mathbf{k})$ correspond une fonction $\varphi_s(\mathbf{k})$ définie par

$$\operatorname{tg}\varphi_s(\mathbf{k}) = \frac{\mathcal{L}^{11}(\mathbf{k}) - E_s(\mathbf{k})}{L^{12}(\mathbf{k})}. \tag{44.35}$$

L'expression (44.34) montre que la contribution du deuxième niveau intramoléculaire excité aux états excitoniques du premier niveau

intramoléculaire Δe_1 ne devient importante que lorsque

$$(\mathcal{L}^{11}(\mathbf{k}) - \mathcal{L}^{22}(\mathbf{k}))^2 < |L^{12}(\mathbf{k})|^2.$$

Lorsque cette inégalité est inversée, le « mélange » des différents états moléculaires est moindre et l'on peut utiliser l'approximation des états excités indépendants.

44.2. Excitons moléculaires dans des cristaux à plusieurs molécules par maille élémentaire. Soit un cristal contenant σ molécules identiques par maille élémentaire. Nous supposerons qu'un seul niveau intramoléculaire f est impliqué dans le processus d'excitation. L'hamiltonien (44.13) des états excités du cristal est (on néglige l'indice f)

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\alpha=1}^{\sigma} (\Delta e + D) B^+_{\mathbf{n}\alpha} B_{\mathbf{n}\alpha} + \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}}{}' \sum_{\alpha,\beta=1}^{\sigma} M_{\mathbf{n}\alpha,\,\mathbf{m}\beta} B^+_{\mathbf{n}\alpha} B_{\mathbf{m}\beta}. \quad (44.36)$$

La diagonalisation de cet opérateur sera réalisée aussi en deux étapes. Il convient d'abord d'effectuer la transformation canonique

$$B_{\mathbf{n}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_\alpha(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n} + \rho_\alpha)] \quad (44.37)$$

mettant en jeu les nouveaux opérateurs $B_\alpha(\mathbf{k})$ vérifiant les relations de commutation

$$[B_\alpha(\mathbf{k}),\ B^+_\beta(\mathbf{k}')] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\beta}.$$

Inversons la transformation (44.37)

$$B_\alpha(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} B_{\mathbf{n}\alpha} \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{n} + \rho_\alpha)]. \quad (44.37a)$$

Après transformation l'opérateur (44.36) devient

$$\Delta H = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha,\beta} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) B^+_\alpha(\mathbf{k}) B_\beta(\mathbf{k}), \quad (44.38)$$

où

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \equiv (\Delta e + D)\delta_{\alpha\beta} + L'_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), \quad (44.39)$$

$$L'_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}}{}' M_{0\alpha,\,\mathbf{m}\beta} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{m} + \rho_\beta - \rho_\alpha)] \quad (44.40)$$

sont les éléments matriciels de la *matrice d'interactions résonantes* des molécules du cristal.

Dans les cristaux centrosymétriques, les éléments matriciels $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ sont réels et symétriques par rapport aux indices α et β.

L'opérateur (44.38) prend la forme diagonale

$$H_{ex} \equiv \Delta H = \sum_{\mu=1}^{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} E_\mu(\mathbf{k}) A^+_\mu(\mathbf{k}) A_\mu(\mathbf{k}) \quad (44.41)$$

par la transformation canonique

$$B_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{\mu=1}^{\sigma} u^*_{\alpha\mu} A_\mu(\mathbf{k}). \tag{44.42}$$

Pour cela, il faut que les égalités

$$\begin{gathered}\sum_{\mu=1}^{\sigma} u^*_{\alpha\mu} u_{\beta\mu} = \delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_{\alpha=1}^{\sigma} u^*_{\alpha\mu} u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}, \\ \sum_{\mu=1}^{\sigma} \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\, u_{\beta\mu}(\mathbf{k}) = E_\mu(\mathbf{k})\, u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})\end{gathered} \tag{44.43}$$

soient vérifiées. La transformation inverse de (44.42) est

$$A_\mu'(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})\, B_\alpha(\mathbf{k}). \tag{44.44}$$

Le système de σ équations homogènes (44.43) admet une solution non triviale lorsque le déterminant

$$\det\{\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\,\delta_{\alpha\beta}\} = 0. \tag{44.45}$$

Comme les éléments de matrice $\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ sont hermitiens, les σ racines $E_\mu(\mathbf{k})$ de l'équation (44.45) sont des fonctions réelles du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Par conséquent à chaque état moléculaire excité correspondent dans le cristal σ bandes d'états excités quasi continus. Chaque bande a N sous-niveaux, qui diffèrent par la valeur du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans la première zone de Brillouin. Certaines bandes peuvent se recouvrir.

Les opérateurs $A^+_\mu(\mathbf{k})$ et $A_\mu(\mathbf{k})$ agissent dans l'espace des fonctions des nombres d'occupation $N_\mu(\mathbf{k})$ définissant le nombre d'excitons de la bande μ de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et d'énergie $E_\mu(\mathbf{k})$. Dans ces conditions l'opérateur $A^+_\mu(\mathbf{k})$, agissant sur les fonctions $|N_\mu(\mathbf{k})\rangle$ augmente le nombre $N_\mu(\mathbf{k})$ d'une unité, et l'opérateur $A_\mu(\mathbf{k})$ le diminue d'une unité:

$$\begin{gathered}A^+_\mu(\mathbf{k})|N_\mu'(\mathbf{k})\rangle = \sqrt{N_\mu(\mathbf{k})+1}\,|N_\mu(\mathbf{k})+1\rangle, \\ A_\mu(\mathbf{k})|N_\mu(\mathbf{k})\rangle = \sqrt{N_\mu(\mathbf{k})}\,|N_\mu'(\mathbf{k})-1\rangle.\end{gathered}$$

La fonction d'onde de l'exciton d'énergie $E_\mu(\mathbf{k})$ et de quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$ est

$$\Psi_\mu(\mathbf{k}) = A^+_\mu(\mathbf{k})\,|0\rangle. \tag{44.46}$$

En utilisant les transformations (44.44) et (44.37a), nous pouvons exprimer la fonction (44.46) dans la représentation par sites

$$\Psi_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n},\,\alpha} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}+\rho_\alpha)]\, u^*_{\alpha\mu}(\mathbf{k})\, B^+_{\mathbf{n}\alpha}|0\rangle, \tag{44.47}$$

l'état fondamental du cristal étant noté $|0\rangle$.

Soit $\mathbf{d}_{n\alpha}$ le moment dipolaire électrique de transition ($|\mathbf{d}_{n\alpha}| = d_f$) de la molécule $n\alpha$, correspondant à l'excitation moléculaire Δe_f. Dans la représentation par sites il sera décrit par l'opérateur

$$\mathbf{d}_{n\alpha} B^+_{n\alpha} + \mathbf{d}^*_{n\alpha} B_{n\alpha}.$$

Par conséquent l'opérateur du moment dipolaire électrique spécifique de transition, correspondant à l'excitation moléculaire Δe_f, sera

$$\hat{\mathbf{P}} = \frac{1}{V} \sum_{n\alpha} (\mathbf{d}_{n\alpha} B^+_{n\alpha} + \mathbf{d}^*_{n\alpha} B_{n\alpha}). \tag{44.48}$$

La valeur du moment dipolaire électrique de transition de l'état fondamental $|0\rangle$ à l'état excité (44.47) du cristal est donnée par l'expression

$$\mathbf{P}_\mu(\mathbf{k}) \equiv \langle \Psi_\mu(\mathbf{k}) | \hat{\mathbf{P}} | 0 \rangle = \frac{1}{V} F(\mathbf{k}) \sum_{\alpha=1}^{\sigma} e^{-i\mathbf{k}\rho_\alpha} u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) \mathbf{d}_{n\alpha}, \tag{44.49}$$

où

$$F(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} \exp(i\mathbf{k}n), \quad F(0) = \sqrt{N}. \tag{44.50}$$

Pour $N \to \infty$, cette fonction devient simplement

$$F(\mathbf{k}) = \sqrt{N}\, \delta_{0,\, k+g}, \quad N \to \infty,$$

où g est un vecteur du réseau réciproque.

Pour illustrer ce qui précède, étudions un cristal monoclinique de type anthracène, naphtalène, etc., présentant un centre de symétrie et contenant deux molécules identiques par maille élémentaire. En particulier, dans le cristal d'anthracène le vecteur du réseau est défini par l'expression

$$\mathbf{n} = \mathbf{a}n_1 + \mathbf{b}n_2 + \mathbf{c}n_3, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots,$$

$i = 1, 2, 3$; $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ sont les trois vecteurs de base de la maille primitive, dans laquelle $\mathbf{b}$ coïncide avec l'axe monoclinique du cristal; $\mathbf{ab} = \mathbf{bc} = 0$, $\mathbf{ac} = \cos 125°$. Les centres de masse des molécules du cristal sont déterminés par les vecteurs

$$\mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \tag{44.51}$$

où

$$\boldsymbol{\rho}_\alpha = \begin{cases} 0 & \text{pour } \alpha = 1, \\ \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b}) & \text{pour } \alpha = 2. \end{cases}$$

Dans les cristaux de ce type, les éléments matriciels (44.39) forment une matrice carrée de rang deux

$$\begin{pmatrix} \Delta e + D + L_{11}(\mathbf{k}), & L_{12}(\mathbf{k}), \\ L_{21}(\mathbf{k}), & \Delta e + D + L_{22}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \tag{44.52}$$

Lorsque le vecteur d'onde est dirigé perpendiculairement ou parallèlement au plan de symétrie du cristal, on a l'égalité [276]

$$L_{11}(\mathbf{k}) = L_{22}(\mathbf{k}).$$

Dans ce cas, la diagonalisation de la matrice (44.52) est réalisée à l'aide de la matrice de transformation $u_{\alpha\mu}(\mathbf{k})$

$$u_{\alpha\mu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{44.53}$$

indépendante du vecteur $\mathbf{k}$. L'excitation moléculaire Δe_f donne alors naissance dans le cristal à deux bandes d'états excités:

$$\begin{aligned} E_1(\mathbf{k}) &= \Delta e + D + L_{11}(\mathbf{k}) + L_{12}(\mathbf{k}), \\ E_2(\mathbf{k}) &= \Delta e + D + L_{11}(\mathbf{k}) - L_{12}(\mathbf{k}). \end{aligned} \tag{44.54}$$

Pour $\mathbf{k} \approx 0$, d'après (44.49), il correspond à chacune de ces bandes un moment dipolaire de transition spécifique respectivement égal à

$$\mathbf{P}_1 = \frac{\mathbf{d}_{n1} + \mathbf{d}_{n2}}{v\sqrt{2N}}, \quad \mathbf{P}_2 = \frac{\mathbf{d}_{n1} - \mathbf{d}_{n2}}{v\sqrt{2N}}, \tag{44.55}$$

où v est le volume de la maille élémentaire du cristal. Par conséquent les deux bandes excitoniques, résultant de l'excitation d'un seul niveau non dégénéré de la molécule libre, présentent non seulement des énergies différentes, mais aussi des polarisations différentes, puisque $\mathbf{P}_1$ et $\mathbf{P}_2$ sont perpendiculaires. La polarisation reflète les propriétés de symétrie du cristal et souligne le caractère collectif des états excitoniques, liés à l'interaction entre molécules.

Ainsi à un état excité non dégénéré d'une molécule libre il correspond dans un cristal contenant deux molécules identiques par maille élémentaire non pas une, mais deux bandes d'états excités. Cet éclatement, d'abord étudié par l'auteur [277 à 281], est habituellement appelé (voir [282 à 289]) « *éclatement de Davydov* » pour le distinguer d'un autre type d'éclatement étudié par Bethe [290]. Celui-ci correspond à la levée de dégénérescence, sous l'action des champs électriques internes du cristal, d'un niveau énergétique atomique ou moléculaire dégénéré (« *éclatement de Bethe* »).

Lorsque la maille élémentaire contient σ molécules identiques, l'énergie d'excitation du cristal se distribue dans les σ bandes d'états excités. La distance entre les différentes bandes est proportionnelle

à la force d'oscillateur de la transition intramoléculaire considérée et dépend de la disposition des molécules dans le cristal.

La preuve directe de l'éclatement des termes moléculaires non dégénérés accompagnant la formation du cristal a été apportée par Broudé et Onoprienko [289]. Ces auteurs ont étudié les spectres d'absorption de lumière par des solutions solides de benzène dans le deutérobenzène. Pour des concentrations croissantes du soluté, ils obtiennent une augmentation régulière de l'éclatement résonant. Pour des concentrations très faibles, les molécules de benzène sont très éloignées les unes des autres, c'est pourquoi il n'y a pas d'interactions résonantes, et la bande d'absorption correspond à l'excitation électronique des molécules de benzène isolées. Lorsque la concentration augmente jusqu'à 10-15 %, les interactions résonantes deviennent notables, et la bande d'absorption éclate en deux composantes distantes de 3 à 4 cm^{-1}. Pour des concentrations voisines de 50 %, la distance entre les composantes atteint 20 cm^{-1}. L'éclatement des bandes d'absorption augmente pratiquement linéairement avec la concentration, pour atteindre 40 cm^{-1} pour le benzène pur.

L'« *éclatement de Davydov* » est la preuve la plus directe de la collectivisation des excitations électroniques s'étendant à un domaine important du cristal. L'étude de cet effet permet d'une part de préciser la nature des états excités moléculaires (symétrie des fonctions d'onde, force d'oscillateur des transitions quantiques, vibrations intramoléculaires) et constitue d'autre part un procédé indépendant d'étude de la structure des cristaux ainsi que des changements qu'elle subit lors du passage à d'autres variétés cristallines ou lors de déformations mécaniques.

Ce phénomène permet de comprendre le pléochroïsme des cristaux, quelques aspects singuliers de la luminescence et le mécanisme de migration d'énergie dans les cristaux moléculaires et les molécules complexes.

44.3. Bandes énergétiques des excitons moléculaires. Dans les sections précédentes de ce paragraphe (voir (44.54)), nous avons montré que le calcul des éléments $L^{l}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ de la matrice des interactions moléculaires résonantes, définis par la somme (44.40), permettait de trouver les bandes énergétiques du cristal moléculaire. Dans (44.40) figurent les éléments matriciels M^{l}_{nm} traduisant l'échange résonant de l'excitation (44.7) entre les molécules n et m. Ces éléments correspondent à l'opérateur énergie d'interaction entre molécules V_{nm}, caractérisant les interactions coulombiennes (non retardées) entre les électrons et les noyaux des deux molécules concernées. Habituellement, on développe ce potentiel en série de puissances de l'inverse de la distance entre les centres de masse des deux molécules. Chaque terme de la série caractérise les interactions multipolaires d'ordre correspondant. Si les deux molécules sont neutres, le premier terme

de la série dans l'opérateur d'interaction correspond à une interaction dipôle-dipôle. Lorsque le moment dipolaire électrique de transition (44.4a) est différent de zéro, dans le calcul de la somme (44.40) on peut se limiter aux interactions dipôle-dipôle :

$$M_{0\alpha,\, n\beta} = \frac{1}{r^3_{n,\, \alpha\beta}} [(\mathbf{d}_\alpha \mathbf{d}_\beta)\, \mathbf{r}_{n,\, \alpha\beta} - 3\, (\mathbf{d}_\alpha \mathbf{r}_{n,\, \alpha\beta})\, (\mathbf{d}_\beta \mathbf{r}_{n,\, \alpha\beta})], \quad (44.56)$$

où

$$\mathbf{r}_{n,\, \alpha\beta} \equiv \mathbf{n} + \rho_\beta - \rho_\alpha$$

est le rayon vecteur joignant la molécule 0α à la molécule $n\beta$.

Si toutes les molécules de la maille élémentaire sont identiques, la grandeur $\mathbf{d}^2_\alpha$ ne dépend pas de l'indice α et peut être exprimée en fonction de la force d'oscillateur F de la transition intramoléculaire correspondante :

$$\mathbf{d}^2_\alpha = e^2 \hbar F / 2m\omega, \quad (44.57)$$

où ω est la fréquence cyclique de transition, m la masse de l'électron et e sa charge. L'expression (44.56) montre que les éléments matriciels $M_{0\alpha,\, n\beta}$ sont réels et symétriques. Dans l'approximation dipolaire ils sont proportionnels à la force d'oscillateur de la transition moléculaire et à un facteur géométrique dépendant de la distance entre molécules et de leur orientation mutuelle.

Les éléments matriciels (44.56) définissent, par l'intermédiaire de la somme (44.40), la variation de l'énergie des excitons en fonction du vecteur d'onde, lorsque l'on ne tient compte que d'un seul état moléculaire excité f correspondant à un moment dipolaire de transition dont le module est donné par (44.57). En réalité l'énergie des excitons dépend aussi de tous les autres états excités. Comme l'ont montré Davydov et Miasnikov [291], l'influence des autres états conduit à une diminution de l'opérateur d'interaction dipôle-dipôle entre les molécules. On peut tenir compte de cet effet en divisant cet opérateur par la permittivité du cristal $\varepsilon_0(\omega)$, à la fréquence ω de la transition f étudiée, due à la présence des autres états électroniques moléculaires. Tout formellement on peut grossièrement tenir compte de cet effet en remplaçant (44.57) par

$$\mathbf{d}^2_\alpha = \frac{e^2 \hbar F}{2m\omega \varepsilon_0(\omega)}. \quad (44.57a)$$

Dans des cristaux à une molécule par maille élémentaire $\mathbf{r}_{n,\, \alpha\beta} = \mathbf{n}$, $\mathbf{d}_\alpha = \mathbf{d}$ et l'élément matriciel (44.56) devient simplement

$$M_{0n} = \mathbf{d}^2 \mid \mathbf{n} \mid^{-3} (1 - 3\cos^2 \varphi), \quad (44.58)$$

où φ est l'angle entre les vecteurs $\mathbf{d}$ et $\mathbf{n}$. La matrice d'interaction résonante $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ se réduit alors à un seul élément

$$L(\mathbf{k}) = 2 \sum_{n \neq 0} M_{0n} \cos(\mathbf{kn}). \quad (44.59)$$

Dans un cristal moléculaire, les molécules sont en contact immédiat. On peut alors se demander s'il est correct de développer l'opérateur V_{nm} en séries de puissances de $|\mathbf{r}_{n,\alpha\beta}|^{-1}$, et a fortiori de ne garder que le premier terme du développement qui ne s'annule pas. En réalité, il ne faut pas perdre de vue que dans ce développement le critère de petitesse n'est pas le rapport des dimensions des molécules à leur distance de séparation, mais le rapport de la longueur du moment dipolaire $\frac{1}{e}\mathbf{d}_\alpha$ à la distance intermoléculaire R. Dans le tableau 16 figurent les grandeurs correspondantes pour quel-

Tableau 16

Quelques caractéristiques des transitions intramoléculaires

Molécule	Fréquence de transition, cm^{-1}	Force d'oscillateur	$10^8 \cdot R$, cm	$\frac{10^8 \cdot d_\alpha}{e}$, cm	$\frac{d_\alpha}{eR}$
Anthracène	40 000	2,3	9	1,3	0,14
Anthracène	26 000	0,3	9	1,0	0,11
Naphtalène	32 000	0,001	7	0,03	0,004

ques transitions dans les composés moléculaires aromatiques. On voit que le rapport $\frac{\mathbf{d}_\alpha}{eR}$ est petit même pour des molécules voisines. Ceci est caractéristique des cristaux constitués de molécules aromatiques, pour lesquels les premiers états excités correspondent aux électrons π de la carcasse carbonique de la molécule.

Dans un cristal infini unidimensionnel à une molécule par maille élémentaire la somme (44.59) est égale à

$$L(\mathbf{k}) = A \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3} \cos(n\mathbf{ka}) \approx A \cos(\mathbf{ka}), \qquad (44.60)$$

où

$$A = \frac{e^2\hbar F}{ma^3\omega}(1 - 3\cos^2\varphi).$$

Par conséquent l'énergie de la bande excitonique s'écrit, conformément à (44.22),

$$E(\mathbf{k}) = \Delta e + D + A\cos(\mathbf{ka}).$$

Pour $ka \ll 1$,

$$E(\mathbf{k}) = \Delta e + D + \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*,$$

où la masse effective de l'exciton

$$m^* = -\hbar^2/Aa^2 = -\frac{m\hbar a\omega}{e^2F(1 - 3\cos^2\varphi)}$$

est positive pour $\varphi < 54°44'$ et négative pour $\varphi > 54°44'$.

Les premiers résultats théoriques relatifs au calcul des niveaux excitoniques pour $\mathbf{k} = 0$ dans les cristaux moléculaires complexes tridimensionnels anisotropes furent obtenus dans les travaux [292 à 295]. Dans ces travaux le calcul numérique consiste en une sommation des interactions résonantes d'une molécule du cristal avec toutes les autres molécules placées à l'intérieur d'une sphère de rayon de plus en plus grand. On se limite alors habituellement aux molécules les plus proches ou celles qui sont situées dans une sphère dont le rayon ne dépasse pas 20 à 30 Å.

Cette approximation n'est valable que pour les états excitoniques du cristal correspondant à des transitions intramoléculaires dipolaires interdites. Dans le cas de transitions dipolaires autorisées, cette approximation ne peut être utilisée. Les sommes correspondant aux interactions résonantes dipôle-dipôle convergent très mal lorsque le rayon R augmente, parce que le nombre des termes dans un cristal tridimensionnel croît comme R^2, tandis que la valeur absolue de chaque terme diminue comme R^{-3}.

C'est ainsi que pour des valeurs de $\mathbf{k}$ très petites, mais non nulles, la contribution à (44.40) de molécules très éloignées est importante. Pour $\mathbf{k} = 0$ et pour des valeurs de R finies, cette contribution est très petite (dans les cristaux cubiques simples elle est nulle). Ainsi dans des cristaux de dimensions infinies les fonctions $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ sont des fonctions non analytiques de $\mathbf{k}$ pour $\mathbf{k} = 0$.

La non-analyticité de $L_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ est liée à l'idéalisation mathématique du problème, due au fait que l'on étend la sommation dans (44.40) à un nombre infini de molécules éloignées. Chacun des termes de (44.40) est une fonction analytique de $\mathbf{k}$. Les cristaux réels sont constitués d'un nombre fini de molécules, et la somme d'un nombre fini de fonctions analytiques est aussi une fonction analytique.

Les premiers calculs de la somme (44.40) pour un nombre fini, mais suffisamment important de molécules dans les réseaux cubiques simples contenant une molécule par maille élémentaire furent réalisés par Cohen et Keffer [296]. Si on tient compte des interactions d'une molécule avec toutes celles qui sont situées à l'intérieur de la sphère de rayon R, on obtient

$$L_R(\mathbf{k}) = \frac{4\pi \mathbf{d}^2}{a^3}\left[\frac{(\mathbf{sk})^2}{\mathbf{k}^2} - \frac{1}{3}\right]\left(1 - \frac{3j_1(kR)}{kR}\right). \qquad (44.61)$$

On suppose $ka \ll 1$, a est la constante du réseau; $\mathbf{s} = \mathbf{d}/|\mathbf{d}|$; $j_1(x)$ est la fonction de Bessel sphérique. Sachant que pour $kR \ll 1$

$$\left(1 - \frac{3j_1(kR)}{kR}\right) \approx 0{,}1\,(kR)^2,$$

on voit que quel que soit R

$$\lim L_R(\mathbf{k}) = 0 \text{ lorsque } \mathbf{k} \to 0 \qquad (44.62)$$

Par ailleurs, pour $x \gg 1$, la fonction $j(x) = -\frac{\cos x}{x}$, c'est pourquoi pour des valeurs de $\mathbf{k}$ petites, mais différentes de 0, pour un cristal de dimensions infinies

$$L_\infty(\mathbf{k}) = \frac{4\pi d^2}{a^3}\left[\frac{(\mathbf{sk})^2}{\mathbf{k}^2} - \frac{1}{3}\right]. \qquad (44.63)$$

La fonction (44.63) est une fonction non analytique au voisinage de $\mathbf{k} = 0$. Lorsque $\mathbf{k}$ s'approche de zéro, la fonction $L_\infty(\mathbf{k})$ est égale à $^8/_3\pi\mathbf{d}^2a^{-3}$ lorsque $\mathbf{k} \parallel \mathbf{s}$, et égale à $-^4/_3\pi\mathbf{d}^2a^{-3}$ si $\mathbf{k} \perp \mathbf{s}$.

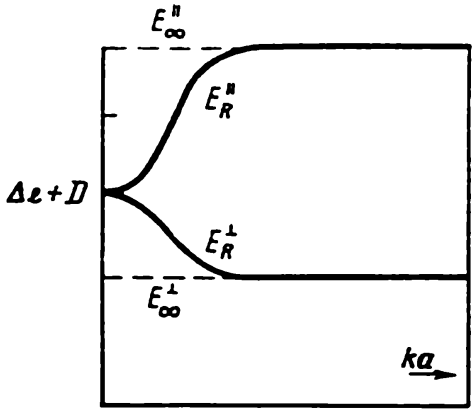


Fig. 58. Energies des excitons longitudinaux et transversaux de grande longueur d'onde dans des cristaux cubiques de dimensions finies et infinies.

L'énergie des excitons dans un cristal à une molécule par maille est définie par la formule (44.22). Par conséquent, dans le cas de cristaux cubiques, l'énergie des excitons de grande longueur d'onde sera

$$E_R(\mathbf{k}) = \frac{4\pi\mathbf{d}^2}{a^3}\left[\frac{(\mathbf{sk})^2}{\mathbf{k}^2} - \frac{1}{3}\right] \times \times \left(1 - \frac{3j_1(kR)}{kR}\right) + \Delta\varepsilon + D. \qquad (44.64)$$

D'après cette expression, on peut avoir dans les cristaux cubiques optiquement isotropes deux types d'excitons de grande longueur d'onde quelle que soit la direction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$: des excitons transversaux pour lesquels $\mathbf{d} \perp \mathbf{k}$ et des excitons longitudinaux pour lesquels $\mathbf{d} \parallel \mathbf{k}$. D'après (44.63), dans un cristal de dimensions infinies, l'énergie de ces excitons est respectivement égale à ($ka \ll 1$)

$$E_\infty^\perp = \Delta\varepsilon + D - \frac{4\pi\mathbf{d}^2}{3a^3}, \quad E_\infty^\parallel = \Delta\varepsilon + D + \frac{8\pi\mathbf{d}^2}{3a^3}. \qquad (44.65)$$

Pour des valeurs finies de R, au point $\mathbf{k} = 0$, les énergies des deux types d'excitons coïncident et sont égales à $\Delta\varepsilon + D$ (fig. 58). Lorsque $\mathbf{k}$ augmente, l'énergie des excitons longitudinaux ou transversaux se rapproche des énergies (44.65) et ceci d'autant plus vite que R est grand.

Davydov et Sheka [297] ont calculé l'énergie excitonique pour trois directions du vecteur d'onde dans le cristal monoclinique d'anthracène correspondant au premier état excité de la molécule ($\omega \sim$ $\sim$ 27 570 cm^{-1}).

Les valeurs de l'énergie (44.54) obtenues dans [297] sont représentées sur la figure 59, pour trois directions du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Sur chacune des deux bandes excitoniques $E_\mu(\mathbf{k})$ on a figuré la

direction du moment dipolaire électrique de transition quantique $\mathbf{p}_\mu$ correspondant au voisinage de $\mathbf{k} \approx 0$. La bande excitonique $\mu = 2$ est associé à un moment dipolaire de transition parallèle à l'axe monoclinique du cristal. Au voisinage de $\mathbf{k} \approx 0$ l'énergie de cette bande peut s'écrire approximativement

$$E_2(\mathbf{k}) = E_0 + A\cos^2\varphi + M_a\cos(\mathbf{ka}) + M_b\cos(\mathbf{kb}) + M_c\cos(\mathbf{kc}), \quad (44.66)$$

où φ est l'angle entre les vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{b}$, $E_0 = 25\,240\ \text{cm}^{-1}$, $A = 220\ \text{cm}^{-1}$, $M_a = -23{,}2\ \text{cm}^{-1}$, $M_c = -1\ \text{cm}^{-1}$, $M_b = 15\ \text{cm}^{-1}$.

Comme la direction du moment dipolaire de transition dans un cristal anisotrope est imposée par la symétrie du cristal, les excitons transversaux et longitudinaux correspondent à des directions bien déterminées du vecteur d'onde. En particulier les excitons de la bande (44.66) sont transversaux lorsque le vecteur d'onde est perpendiculaire à l'axe monoclinique **b**, et longitudinaux, s'il est parallèle à cet axe. C'est pourquoi les excitons transversaux ont une masse effective positive et les excitons longitudinaux une masse effective négative.

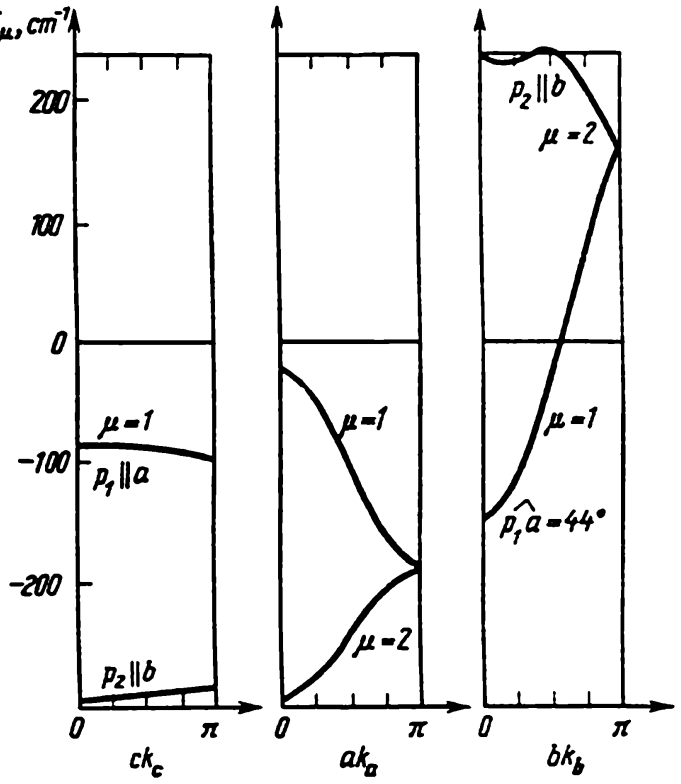


Fig. 59. Energie des deux premières bandes excitoniques (déplacées de $\Delta e + D$) du cristal d'anthracène.

44.4. Excitons dans les cristaux de gaz inertes. Les gaz inertes (néon, orgon, krypton, xénon) cristallisent à basse température et forment des réseaux cubiques à faces centrées. Chaque maille de Wigner-Seitz contient un atome. La cohésion du cristal est assurée par des forces de Van der Waals. Par conséquent, par le type des forces interatomiques, ces gaz s'apparentent aux cristaux moléculaires.

Ces cristaux sont des diélectriques possédant une bande interdite large (10 à 20 eV) entre la bande de valence et la bande de conduction. Les difficultés liées à la rigueur des conditions expérimentales (ultraviolet lointain à basse température) ont longtemps ralenti les

recherches dans le domaine de la spectroscopie optique des gaz solides. C'est seulement depuis peu que des recherches actives furent entreprises pour étudier les spectres d'absorption [298 à 300] et les spectres de luminescence [301 à 304] des cristaux de gaz inertes.

Les gaz inertes furent utilisés par Frenkel [305, 306] pour construire la première théorie des excitations collectives (sans transport de charge) dans les solides (théorie des excitons). Il apparut cependant que les premières idées de Frenkel ne pouvaient être applicables aux cristaux de gaz inertes qu'avec les plus grandes réserves. Dans des cristaux moléculaires constitués de composés aromatiques, les premières excitations électroniques (3 à 4 eV) correspondent à des transitions quantiques d'électrons π bien isolés des molécules. Mais pour les atomes de gaz inertes, les premières excitations (8,44 eV pour le xénon, 10,03 eV pour le krypton, 11,61 eV pour l'argon et 17,7 eV pour le néon) correspondent à des transitions quantiques faisant intervenir les électrons les plus externes. Ces électrons passent respectivement dans les états $6p$, $5p$, $4p$ et $3p$ dont le rayon orbital moyen est beaucoup plus grand que le rayon de l'état atomique fondamental. Par conséquent, le recouvrement des orbitales considérées appartenant à deux atomes différents est très important. L'approximation de Heitler-London n'est pratiquement plus valable même pour les états excités les plus bas. Il faut faire intervenir de grandes corrections liées à la non-orthogonalité des états [307]. En outre, il existe un mélange entre le premier état excité neutre et des états délocalisés de transfert de charge [308].

Les travaux expérimentaux montrent que seuls les premiers états excités du cristal peuvent être comparés aux excitations électroniques de l'atome. L'énergie d'excitation dans le cristal est déplacée par rapport à l'énergie d'excitation de l'atome: dans le xénon, elle est plus petite (la grandeur du déplacement est 0,06 eV), dans le krypton, l'argon et le néon elle est plus grande (respectivement 0,14 eV, 0,5 et 1, 1 eV). Les premières bandes d'excitation dans le xénon, le krypton et l'argon sont dédoublées, en raison des interactions spin-orbite. Les grandeurs de l'éclatement $E_{3/2} - E_{1/2}$ sont respectivement égales à 1,08; 0,64 et 0,40 eV. Dans le néon la première bande présente une largeur relativement grande de 0,5 eV. A côté de chaque composante du doublet, dans la région des courtes longueurs d'onde, on a découvert des groupes de raies que l'on ne peut comparer directement à des états excités de l'atome. Ces raies sont décrites approximativement par une série hydrogénoïde conforme à la théorie excitonique de Wannier-Mott

$$E_n = E_g - G/n^2, \tag{44.67}$$

où $G = \mu R/\varepsilon_0^2$, $R = 13{,}6$ eV est la constante de Rydberg, $\mu = \frac{m_e m_t}{m_e + m_t}$ est la masse réduite de l'électron et du trou, ε_0 est la permit-

tivité diélectrique (voisine de 2 pour le Xe, Kr et Ar), E_g est la largeur de la bande interdite. Dans le cristal de xénon $E_g = 9{,}28$ eV et les états de nombres quantiques $n = 1, 2, 3$ correspondent aux énergies 8,38; 9,03; 9,23 eV. Les rayons de ces états répondent à la formule $r_n = 6{,}2n^2$. La masse réduite de l'électron et du trou est $\mu = 0{,}36m$. Le moment total de la quantité de mouvement est égal à 3/2. Dans les cristaux de krypton, d'argon et de néon l'énergie E_g est égale à 11,6; 14,2 et 21,9 eV. Dans les cristaux d'argon et de néon la valeur du paramètre G de la formule (44.67) est égale à 2,4 et 5,24 eV.

Rossler [309] entreprit des calculs numériques d'états excitoniques dans les cristaux de gaz inertes. Les résultats de ce calcul s'accordent relativement bien avec les données expérimentales concernant les premières séries excitoniques. Cependant de nombreuses raies spectrales n'ont pas encore reçu d'interprétation théorique satisfaisante.

La durée de vie radiative des états excités des cristaux de gaz inertes est environ de 10^{-9} s. En raison des interactions importantes avec les vibrations de réseau du cristal, l'excitation excitonique se localise rapidement ($\sim 10^{-13}$ s) en formant des centres d'excitation quasi atomiques ou quasi moléculaires. Dans ces conditions, au voisinage des centres d'excitation du cristal se constituent des microcavités. La formation de ces microcavités est due au « gonflement » du nuage électronique du centre atomique excité. Ceci fait apparaître une répulsion supplémentaire des atomes voisins, c'est-à-dire une force d'échange liée au recouvrement des nuages électroniques.

La formation de centres quasi atomiques de ce type a été mise en évidence dans les spectres de luminescence de l'argon et du néon cristallisés sous la forme de raies fines isolées dont la fréquence correspond extraordinairement bien (à une dizaine de cm^{-1} près) à la fréquence d'émission de ces gaz.

Dans les cristaux de gaz inertes plus lourds (xénon et krypton) la localisation des excitons conduit à la formation de complexes quasi moléculaires (eximères). La luminescence à partir de ces états se présente sous la forme de larges maxima de structure simple.

§ 45. Interaction exciton-photon. Polaritons

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié le spectre des excitations électroniques élémentaires du cristal (des excitons), en tenant compte seulement des interactions coulombiennes entre les charges du cristal. Mais il convient d'ajouter les interactions de ces charges avec le champ électromagnétique transversal qu'elles créent. Cette interaction retardée est complètement déterminée par les échanges de quanta du champ (photons) entre les particules chargées du cristal.

Supposons que ce champ électromagnétique transversal, emprisonné dans le volume du cristal, vérifie les mêmes conditions aux limites cycliques que les excitons. Supposons en outre que les excitons n'interagissent pas avec les vibrations de réseau (phonons). Ces deux hypothèses sont parfaitement réalistes. Dans ces conditions, comme nous le verrons par la suite, un exciton de vecteur $\mathbf{k}$ donné ne peut entrer en interaction qu'avec un photon de même vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et de même polarisation. On voit alors apparaître dans le système de nouvelles excitations élémentaires (qui sont des états stationnaires de même vecteur d'onde $\mathbf{k}$) appelées *polaritons*.

Lorsque le cristal occupe une région délimitée de l'espace, et le champ, comme d'habitude, un volume infini, l'exciton de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ entre en interaction avec un nombre infini de degrés de liberté du champ électromagnétique transversal. Dès qu'un exciton est créé, son énergie se répartit sur ce nombre infini de degrés de liberté, et l'état excitonique s'amortit de manière radiative. Si l'on tient compte des interactions entre l'exciton et les vibrations de réseau, on a un amortissement supplémentaire (relaxation). Le rôle des processus de relaxation dans l'absorption vraie de la lumière sera discuté dans d'autres paragraphes de ce livre.

Comme on l'a montré au § 44, l'opérateur caractérisant les états excitoniques dipolaires du cristal (une molécule par maille) s'écrit dans la représentation des nombres d'occupation $N_f(\mathbf{k})$

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\mathbf{k}, f} E_f(\mathbf{k}) B^+_{\mathbf{k}f} B_{\mathbf{k}f}, \tag{45.1}$$

où $B^+_{\mathbf{k}f}$ et $B_{\mathbf{k}f}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation des excitons correspondant à une excitation intramoléculaire $\Delta e_f = \hbar\omega_f$, de quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et de moment dipolaire électrique de transition quantique (à partir de l'état fondamental) $\mathbf{d}$ *). La sommation dans l'égalité (45.1) s'étend à toutes les valeurs de $\mathbf{k}$ de la première zone de Brillouin de l'espace $\mathbf{k}$.

Dans la représentation du nombre d'occupation des photons l'opérateur énergie du champ électromagnétique transversal (sans tenir compte de l'énergie de zéro du champ) peut être écrit [5]

$$H_\gamma = \sum_{\mathbf{k}, \alpha}^{\infty} \hbar c\, |\mathbf{k}|\, a^+_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \tag{45.2}$$

où $c\,|\,\mathbf{k}\,| = \omega(\mathbf{k})$ est la fréquence du photon (c est la vitesse de la lumière) ; $a^+_{\mathbf{k}\alpha}$ et $a_{\mathbf{k}\alpha}$ sont les opérateurs de Bose de création et d'annihilation des photons d'énergie $\hbar\omega(\mathbf{k})$, d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et de polarisation $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$. Les vecteurs unitaires $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$ sont tels que $(\mathbf{e}_{\mathbf{k}1} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}2}) = 0$, $(\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}) = 0$ pour $\alpha = 1,2$. La sommation dans (45.2) s'étend à tout l'espace $\mathbf{k}$.

*) La généralisation au cas des cristaux à plusieurs molécules par maille élémentaire ne présente pas de difficultés.

L'opérateur du potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ du champ électromagnétique, normé pour chaque onde de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, pour un photon d'énergie $\hbar\omega(\mathbf{k})$ dans le volume V du cristal (dans la jauge de Coulomb div $\mathbf{A} = 0$) peut être exprimé à l'aide des opérateurs $a_{\mathbf{k}\alpha}$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},\alpha}^{\infty} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V|\mathbf{k}|}}\, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\gamma_{\mathbf{k}\alpha} \exp(i\mathbf{kr}), \tag{45.3}$$

$$\gamma_{\mathbf{k}\alpha} = \gamma^{+}_{-\mathbf{k},\alpha} \equiv a_{\mathbf{k}\alpha} + a^{+}_{-\mathbf{k},\alpha}, \quad \alpha = 1, 2. \tag{45.4}$$

Cherchons la forme de l'opérateur d'interaction du champ électromagnétique avec les molécules du cristal dans l'approximation dipolaire, c.-à-d. dans la représentation des nombres d'occupation. Lorsque l'on néglige les différences de phase à l'intérieur d'une même maille élémentaire, cet opérateur s'écrit dans la représentation des coordonnées

$$H_{\text{ex.}\gamma} = -\frac{e}{mc}\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{A}(\mathbf{n})\,\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}} + \frac{e^2 S}{2mc^2}\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{A}^2(\mathbf{n}), \tag{45.5}$$

où $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}$ est l'impulsion résultante des S électrons optiquement actifs de la molécule neutre $\mathbf{n}$; e et m sont la charge et la masse de l'électron.

Si $B^{+}_{\mathbf{n}f}$ est l'opérateur de transition d'une molécule $\mathbf{n}$ de l'état fondamental $|0\rangle$ à l'état excité $|f\rangle$ (voir § 44), dans la représentation de seconde quantification, l'opérateur $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}$ est représenté par

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}} \to \sum_{f(\neq 0)} (\langle f|\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}|0\rangle B^{+}_{\mathbf{n}f} + \langle 0|\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}|f\rangle B_{\mathbf{n}f}). \tag{45.6}$$

Soient $H_{\mathbf{n}}$ l'hamiltonien des S électrons optiquement actifs de la molécule $\mathbf{n}$ et $\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{n}}$ l'opérateur de leur moment dipolaire électrique résultant. On a alors les relations de commutation

$$[\hat{\mathbf{d}}_{\mathbf{n}}, H_{\mathbf{n}}] = \frac{ie\hbar}{m}\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}, \quad [\hat{\mathbf{d}}^{x}_{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{p}}^{y}_{\mathbf{n}}] = ieS\hbar\delta_{xy}.$$

En utilisant ces relations de commutation, on obtient

$$\langle f|\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}|0\rangle = \frac{im\omega_f}{e}\mathbf{d}_f, \tag{45.7}$$

$$\sum_{f(\neq 0)} \omega_f d^{x}_f d^{y}_f = \frac{e^2\hbar}{2m} S\delta_{xy}, \quad \mathbf{d}_f \equiv e\langle f|\mathbf{r}|0\rangle. \tag{45.8}$$

L'égalité (45.8) représente la *règle de sommation des forces d'oscillateur* F^{x}_f des transitions de la molécule

$$F^{x}_f = 2m(d^{x})^2\omega_f/e^2\hbar, \quad \sum_f F^{x}_f = S. \tag{45.9}$$

La somme des forces d'oscillateur des transitions moléculaire est égale au nombre d'électrons optiquement actifs.

Substituant les valeurs (45.6) et (45.7) dans l'opérateur (45.5), nous trouvons l'opérateur d'interaction des excitons et des photons dans l'approximation dipolaire:

$$H_{\text{ex. }\gamma} = -\frac{i}{c}\sum_{\mathbf{n}f} \omega_f (\mathbf{A}(\mathbf{n})\,\mathbf{d}_f)(B^+_{\mathbf{n}f} - B_{\mathbf{n}f}) + \frac{e^2 S}{2mc^2}\sum_{\mathbf{n}} \mathbf{A}^2(\mathbf{n}). \quad (45.10)$$

Remplaçant le potentiel vecteur (45.3) par sa valeur et transformant les opérateurs $B_{\mathbf{n}f}$ par la transformation canonique

$$B_{\mathbf{n}f} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}f} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}),$$

nous obtenons l'expression finale de l'opérateur exciton-photon dans la représentation des nombres d'occupation des excitons et des photons

$$H_{\text{ex. }\gamma} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \frac{\hbar\Omega_p^2 S}{4c|\mathbf{k}|}\gamma^+_{\mathbf{k}\alpha}\gamma_{\mathbf{k}\alpha} + \sum_{\mathbf{k},\alpha,f} D(\mathbf{k},\alpha,f)(B^+_{\mathbf{k}f} - B_{-\mathbf{k},f})\gamma_{\mathbf{k}\alpha}, \quad (45.11)$$

où

$$D(\mathbf{k},\alpha,f) = -i\omega_f(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d}_f)\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{vc|\mathbf{k}|}}, \quad (45.12)$$

$$\Omega_p^2 \equiv 4\pi e^2/mv = \Omega_0^2/S \quad (45.12a)$$

est le carré de la fréquence de plasma, v le volume de la maille élémentaire. Nous n'avons pas tenu compte des processus de rejet (Umklapp).

L'expression (45.11) montre que des excitons $(\mathbf{k}, \mathbf{d}_f)$ ne peuvent entrer en interaction qu'avec des photons $(\mathbf{Q}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha})$ vérifiant les conditions $\mathbf{Q} = \pm\mathbf{k}$ et $(\mathbf{d}_f\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}) \neq 0$. Les excitons longitudinaux, c'est-à-dire ceux dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est parallèle à $\mathbf{d}_f$, n'entrent pas en interaction avec le champ électromagnétique transversal. Compte tenu de (45.1), (45.2) et (45.11), l'hamiltonien du système excitons-photons s'écrit

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}}, \quad (45.13)$$

où

$$H_{\mathbf{k}} = \sum_f E_f(\mathbf{k})(B^+_{\mathbf{k}f}B_{\mathbf{k}f} + B^+_{-\mathbf{k},f}B_{-\mathbf{k},f}) +$$

$$+ \sum_{\alpha} \hbar c|\mathbf{k}|\left(1 + \frac{\Omega_0^2}{2c^2\mathbf{k}^2}\right)(a^+_{\mathbf{k}\alpha}a_{\mathbf{k}\alpha} + a^+_{-\mathbf{k},\alpha}a_{-\mathbf{k},\alpha}) +$$

$$+\frac{f\Omega_0^2}{2c\,|\mathbf{k}|}\sum_{\alpha}(a_{\mathbf{k}\alpha}a_{-\mathbf{k},\alpha}+a^+_{\mathbf{k}\alpha}a^+_{-\mathbf{k},\alpha})+$$

$$+\sum_{\alpha,f}D(\mathbf{k},\alpha,f)\,[\gamma_{\mathbf{k}\alpha}(B^+_{\mathbf{k}f}-B_{-\mathbf{k},f})+\gamma_{-\mathbf{k},\alpha}(B^+_{-\mathbf{k},f}-B_{\mathbf{k}f})]. \quad (45.13a)$$

L'opérateur (45.13a) prend une forme diagonale

$$H_{\mathbf{k}}=\hbar\sum_{\mu}\omega_{\mu}(\mathbf{k})\,\xi^+_{\mu}(\mathbf{k})\,\xi_{\mu}(\mathbf{k})+\mathscr{E}_0(\mathbf{k}),\quad \mu=1,2,$$

en utilisant la transformation canonique de Bogolioubov-Tiablikov

$$\begin{aligned}B_{\mathbf{k}f}&=\sum_{\mu}[\xi_{\mu}(\mathbf{k})\,u_{\mathbf{k}f,\mu}+\xi^+_{\mu}(-\mathbf{k})\,v_{\mathbf{k}f,\mu}],\\ a_{\mathbf{k}\alpha}&=\sum_{\mu}[\xi_{\mu}(\mathbf{k})\,u_{\mathbf{k}\alpha,\mu}+\xi^+_{\mu}(-\mathbf{k})\,v_{\mathbf{k}\mu,\mu}].\end{aligned} \quad (45.14)$$

Les fonctions de transformation u et v vérifient les conditions

$$\sum_{l}(u^*_{\mathbf{k}l,\mu}u_{\mathbf{k}l,\mu_1}-v^*_{\mathbf{k}l,\mu}v_{\mathbf{k}l,\mu_1})=\delta_{\mu,\mu_1};\qquad l=f,\alpha,$$

$$\sum_{\mu}(u^*_{\mathbf{k}l,\mu}u_{\mathbf{k}l_1,\mu}-v^*_{\mathbf{k}l,\mu}v_{\mathbf{k}l_1,\mu})=\delta_{ll_1}.$$

Toutes les autres combinaisons du type $\sum_{l}(u_{\mathbf{k}l,\mu}v_{\mathbf{k}l,\mu_1}-u_{\mathbf{k}l,\mu_1}v_{\mathbf{k}l,\mu})$ sont nulles. La forme explicite de ces fonctions est donnée par les solutions du système

$$\begin{aligned}(\omega_{\mu}+c\,|\,\mathbf{k}\,|)\,v_{\mathbf{k}\alpha,\mu}&=(c\,|\,\mathbf{k}\,|-\omega_{\mu})\,u_{\mathbf{k}\alpha,\mu},\\ [\hbar\omega_{\mu}+E_f(\mathbf{k})]\,v_{\mathbf{k}f,\mu}&=[\hbar\omega_{\mu}-E_f(\mathbf{k})]\,u_{\mathbf{k}f,\mu},\\ [\hbar\omega_{\mu}-E_f(\mathbf{k})]\,u_{\mathbf{k}f,\mu}&=\sum_{\alpha}D(\mathbf{k}\alpha f)\,(v_{\mathbf{k}\alpha,\mu}+u_{\mathbf{k}\alpha,\mu}),\end{aligned} \quad (45.14a)$$

$$(\omega_{\mu}-c\,|\,\mathbf{k}\,|)\,u_{\mathbf{k}\alpha,\mu}=\frac{1}{\hbar}\sum_{f}D(\mathbf{k}\alpha f)\,(v_{\mathbf{k}f,\mu}-u_{\mathbf{k}f,\mu})+$$

$$+\frac{\Omega_0^2}{2c\,|\mathbf{k}|}(u_{\mathbf{k}\alpha,\mu}+v_{\mathbf{k}\alpha,\mu}).$$

Le système (45.14a) se réduit à une équation en $u_{\mathbf{k}\alpha,\mu}$, permettant de définir l'énergie $\hbar\omega_{\mu}(\mathbf{k})$ de nouvelles excitations élémentaires — les polaritons

$$[\omega_{\mu}^2-c^2\mathbf{k}^2-\Omega_0^2]\,u_{\mathbf{k}\alpha,\mu}-\sum_{\beta}T_{\alpha\beta}u_{\mathbf{k}\beta,\mu}=0, \quad (45.15)$$

où

$$T_{\alpha\beta}=8\pi\sum_{f}\frac{\omega_f^2E_f(\mathbf{k})\,(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{d}_f)\,(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\beta}\mathbf{d}_f)}{v\,[\hbar^2\omega_{\mu}^2-E_f^2(\mathbf{k})]}$$

sont des éléments matriciels dépendant de l'énergie cherchée $\hbar\omega_{\mu}$.

Dans le cas de cristaux isotropes, en utilisant l'égalité approchée $\hbar\omega_f \approx E_f(\mathbf{k})$ et la règle de sommes (45.9) nous trouvons

$$T_{\alpha\beta} = \left[-\Omega_0^2 + \omega_\mu^2 \Omega_p^2 \sum_f \frac{\hbar^2 F_f^\alpha}{\hbar^2\omega_\mu^2 - E_f^2(\mathbf{k})} \right] \delta_{\alpha\beta}.$$

Puis, substituant cette expression dans (45.15), nous obtenons l'équation

$$\left[1 - \sum_f \frac{\hbar^2 \Omega_p^2 F_f^\alpha}{\hbar^2\omega_\mu^2 - E_f^2(\mathbf{k})} - \frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega_\mu^2} \right] u_{\mathbf{k}\alpha,\mu} = 0, \tag{45.16}$$

déterminant la fréquence $\omega_\mu(\mathbf{k})$ des polaritons et l'expression explicite de l'opérateur énergie (45.13) en fonction des opérateurs de création $\xi_\mu^+(\mathbf{k})$ et d'annihilation $\xi_\mu(\mathbf{k})$ des polaritons:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} = \hbar \sum_{\mu,\mathbf{k}} \omega_\mu(\mathbf{k})\, \xi_\mu^+(\mathbf{k})\, \xi_\mu(\mathbf{k}) + \mathcal{E}_0, \tag{45.17}$$

où

$$\mathcal{E}_0 = \hbar \sum_{\mu,\mathbf{k}} \omega_\mu(\mathbf{k}) \left[\sum_\alpha |v_{\mathbf{k}\alpha,\mu}|^2 + \sum_f |v_{\mathbf{k}f,\mu}|^2 \right]$$

est l'énergie de l'état fondamental.

Le système (45.16) a des solutions non nulles lorsque

$$\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2} = 1 - \sum_f \frac{\hbar^2\Omega_p^2 F_f^\alpha}{\hbar^2\omega^2 - E_f^2(\mathbf{k})}. \tag{45.18}$$

Cette égalité est l'équation de dispersion des polaritons, déterminant la dépendance de la fréquence de ces excitations élémentaires en fonction du vecteur d'onde réel $\mathbf{k}$.

Si la bande excitonique la plus basse $E_1(\mathbf{k}) = \hbar\Omega(\mathbf{k})$ est isolée des autres, et si l'on s'intéresse au domaine de fréquences voisines de $\Omega(\mathbf{k})$, on peut dégager dans l'équation (45.18) le terme résonant le plus important et le transformer en

$$\frac{c^2\mathbf{k}^2}{\omega^2} = \varepsilon_0 + \frac{f^2}{\Omega^2(\mathbf{k}) - \omega^2}, \tag{45.19}$$

où

$$f \equiv \Omega_p \sqrt{F_1} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{mv} F_1}$$

est un paramètre caractérisant l'importance de l'interaction lumière-excitons, et

$$\varepsilon_0 = 1 + \sum_{f>1} \frac{\Omega_p^2 F_f}{\Omega_f^2(\mathbf{k}) - \omega^2}$$

est une fonction faiblement dépendante de la fréquence ω au voisinage de $\Omega_1(\mathbf{k})$.

Si on suppose que ε_0 est constante, on trouve deux racines positives de l'équation (45.19)

$$\omega_{1,2}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[A \mp \sqrt{A^2 - 4\Omega^2(\mathbf{k})\, c^2\mathbf{k}^2/\varepsilon_0}\right]^{1/2}, \qquad (45.20)$$

où

$$A \equiv \Omega^2(\mathbf{k}) + (c^2\mathbf{k}^2 + f^2)/\varepsilon_0. \qquad (45.21)$$

Les fonctions $\omega_{1,2}(\mathbf{k})$ définissent deux branches de polaritons. Il leur correspond les fonctions d'onde $\xi^+_\mu(\mathbf{k})\,|\,0\rangle$, qui s'écrivent dans la représentation des coordonnées

$$\psi_\mu(\mathbf{k}; \mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left[i\left(\mathbf{kr} - \omega_\mu(\mathbf{k})\right) t\right], \quad \mu = 1, 2.$$

Par conséquent, ces excitations élémentaires sont distribuées uniformément dans le volume V du cristal. Sur la figure 60 (voir aussi fig. 83) on a représenté les deux branches polaritoniques au voisinage de $\mathbf{k} = 0$ (dans le cas de très grandes valeurs de f). La fréquence $\omega_2(0) = \sqrt{\Omega^2(0) + f^2/\varepsilon_0}$ est appelée *fréquence des excitons longitudinaux*.

Les valeurs de $\mathbf{k}$ et de Ω à la résonance ($\mathbf{k}_r = \mathbf{Q}$) sont définies par la condition d'intersection des courbes de dispersion des excitons libres et des photons dans le cristal, c'est-à-dire

$$\Omega_r = cQ/\sqrt{\varepsilon_0}. \qquad (45.22)$$

Ainsi à la résonance $A = A_r \equiv 2\Omega_r^2 + f^2/\varepsilon_0$. C'est pourquoi, à la résonance, pour une valeur $\mathbf{k}_r$ du vecteur d'onde, il y a deux polaritons de fréquences (on tient compte de l'inégalité $\Omega_r\sqrt{\varepsilon_0} \gg f^2$) :

$$\Omega_1(\mathbf{Q}) \approx \Omega_r - f/\sqrt{\varepsilon_0},$$
$$\Omega_2(\mathbf{Q}) \approx \Omega_r + f/\sqrt{\varepsilon_0}. \qquad (45.23)$$

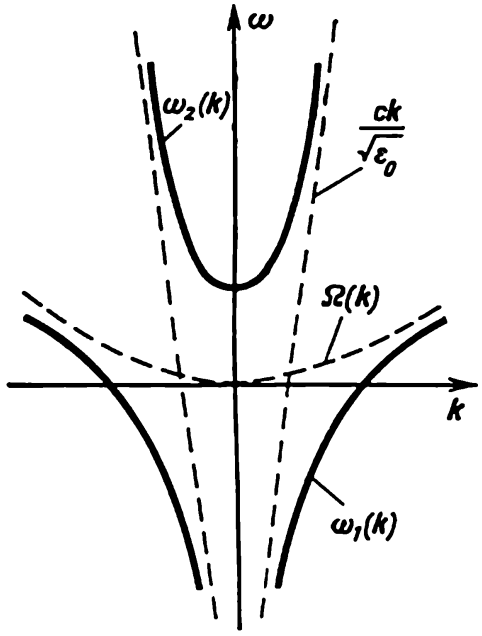


Fig. 60. Deux branches polaritoniques $\omega_1(\mathbf{k})$ et $\omega_2(\mathbf{k})$ au voisinage de $\mathbf{k} = 0$. Les lignes pointillées indiquent la dispersion des photons $ck/\sqrt{\varepsilon_0}$ et des excitons $\Omega(\mathbf{k})$.

La transformation inverse de (45.14) dans le cas d'une bande excitonique isolée $E_1(\mathbf{k})$ est

$$\xi^+_\mu(\mathbf{k}) = u_{\mathbf{k}1,\mu} B^+_{\mathbf{k}1} - v^*_{\mathbf{k}1,\mu} B_{\mathbf{k}1} + u^*_{\mathbf{k}\alpha,\mu} a^+_{\mathbf{k}\alpha} - v_{\mathbf{k}\alpha,\mu} a_{\mathbf{k}\alpha}. \qquad (45.24)$$

Par conséquent, les fonctions d'onde $\xi_\mu^+(\mathbf{k}) \mid 0\rangle$ des polaritons sont une superposition des états excitonique et photonique de polarisation α, dont le vecteur champ électrique est parallèle au moment dipolaire électrique de transition $\mathbf{d}_1$. La contribution relative des excitons et des photons dans cette superposition est donnée par les valeurs $u_{\mathbf{k}1,\mu}$ et $v_{\mathbf{k}1,\mu}$.

Pour des vecteurs d'ondes voisins de la résonance, le mélange de l'exciton et du photon est important. Cette région est d'autant plus importante que le paramètre f, caractérisant l'interaction exciton-photon, est grand. En l'absence d'interaction $f = 0$ et (45.20) donne $\omega_1(\mathbf{k}) = c \mid \mathbf{k} \mid /\sqrt{\varepsilon_0}$, $\omega_2(\mathbf{k}) = \Omega(\mathbf{k})$.

Pour $\mathbf{k} \ll \mathbf{Q}$, l'énergie des polaritons de la première branche coïncide pratiquement avec l'énergie des photons $\omega_1(\mathbf{k}) = c \mid \mathbf{k} \mid /\sqrt{\varepsilon_0}$. Dans ce cas $u_{\mathbf{k}\alpha,1} \approx 1$, et les fonctions $u_{\mathbf{k}1,1}$, $v_{\mathbf{k}1,1}$ et $v_{\mathbf{k}\alpha,1}$ sont voisines de zéro. La plus grande contribution à l'état polaritonique est de nature photonique. Pour $\mathbf{k} \gg \mathbf{Q}$, les polaritons coïncident avec les excitons: $\omega_1(\mathbf{k}) \approx \Omega(\mathbf{k})$, $u_{\mathbf{k}1,1} \approx 1$, $v_{\mathbf{k}1,1} \approx u_{\mathbf{k}\alpha,1} \approx v_{\mathbf{k}\alpha,1} \approx 0$.

§ 46. Permittivité du cristal due aux excitons

Pour étudier la propagation des ondes planes monochromatiques, homogènes (Re $\mathbf{k}$ parallèle à Im $\mathbf{k}$) et transversales, dans un diélectrique ne possédant pas de charges libres, il est commode, au lieu d'utiliser le tenseur de permittivité (reliant le vecteur induction $\mathbf{D}$ du champ électromagnétique au champ électrique total $\mathbf{E}$), d'employer un tenseur auxiliaire $\varepsilon_\perp$, le tenseur de permittivité « transversal ». Ce tenseur relie, par l'équation $\mathbf{D} = \varepsilon_\perp \mathbf{E}_\perp$, le vecteur induction à la projection transversale du champ $\mathbf{E}_\perp$ du vecteur champ électrique *).

Les vecteurs $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ et $\mathbf{E}_\perp(\mathbf{k})$ sont situés dans un plan perpendiculaire au vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Par conséquent, $\varepsilon_\perp(\mathbf{k}, \omega)$ est un tenseur de rang deux, agissant sur des vecteurs de ce plan. Soit un système de coordonnées x_1, x_2, x_3, associé à la direction de $\mathbf{k}$, de telle sorte que x_3 soit dirigé le long de $\mathbf{k}$ et x_1 et x_2 le long des axes principaux du tenseur $\varepsilon_\perp$. Nous appellerons ce système de coordonnées *système de coordonnées du vecteur d'onde*. Dans ce système

$$\varepsilon_\perp(\mathbf{k}, \omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{46.1}$$

Le tenseur $\varepsilon_\perp(\mathbf{k}, \omega)$ définit complètement les propriétés macroscopiques du cristal relatives à la propagation le long de $\mathbf{k}$ d'une onde

*) Le tenseur de permittivité transversal a d'abord été utilisé par Pekar [310, 311], par Agranovitch et Ginsburg [312].

homogène monochromatique transversale de grande longueur d'onde. Dans ce qui suit, nous étudions seulement le tenseur $\varepsilon_\perp(\mathbf{k}, \omega)$, c'est pourquoi nous omettons le signe $\perp$.

Soit une onde électromagnétique transversale de longueur d'onde très supérieure à la constante du réseau a ($ka \ll 1$). Le champ électrique de cette onde

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{e}E_0 \exp[i(\mathbf{kr} - \omega t)] \tag{46.2}$$

(e est un vecteur unitaire définissant la polarisation et vérifiant la relation $\mathbf{ke} = 0$) donne naissance dans le cristal à un moment électrique spécifique

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega). \tag{46.3}$$

Pour calculer la permittivité, il convient de calculer tout d'abord en approximation linéaire la valeur moyenne du moment dipolaire électrique induit dans le cristal par (46.2).

Nous supposerons que les états moléculaires étudiés sont singulets par rapport au spin, et que le champ (46.2) a été établi à l'instant $t = -\infty$ de manière adiabatique. En approximation linéaire par rapport au champ dans la représentation des coordonnées, l'opérateur d'interaction du cristal avec le champ s'écrit

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{n}} (\mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{kr}_\mathbf{n}} \hat{\mathbf{p}}_\mathbf{n}) \exp[i(\mathbf{kn} - \omega t) + \gamma t], \tag{46.4}$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron, c la vitesse de la lumière; $\mathbf{A}_0 = -ice E_0/\omega$ l'amplitude du potentiel vecteur en jauge de Coulomb; $\mathbf{r}_\mathbf{n}$ et $\hat{\mathbf{p}}_\mathbf{n}$ les opérateurs représentant la somme des coordonnées et des impulsions des électrons dans la molécule $\mathbf{n}$. L'introduction du petit paramètre positif γ dans l'équation (46.4) assure l'établissement adiabatique des interactions au moment $t = -\infty$. Ce paramètre inclut formellement les processus de relaxation toujours existants dans le système.

Dans ce qui suit nous ne prendrons en considération qu'un seul état excité de la molécule. Soient $|0\rangle$ et $|f\rangle$ les fonctions d'ondes de l'état fondamental et de l'état excité. Alors dans l'approximation des grandes longueurs d'onde ([5], § 95)

$$e\langle f | e^{i\mathbf{kr}} (\mathbf{e}\hat{\mathbf{p}}) | 0\rangle = im\omega_f (\mathbf{ed}) + ie\langle f | (\mathbf{kr})(\mathbf{e}\hat{\mathbf{p}}) | 0\rangle + \ldots, \tag{46.5}$$

où

$$\mathbf{d} \equiv e\langle f | \mathbf{r} | 0\rangle \tag{46.6}$$

est le *moment dipolaire électrique* de la transition intramoléculaire;

le deuxième élément matriciel dans (46.5) peut être transformé *)

$$e\langle f\,|(\mathbf{kr})\,(\hat{\mathbf{ep}})|\,0\rangle=\frac{i}{2}m\omega_f\sum_{x,\,z}k_zQ_{zx}e_x+\frac{1}{2}\sum_{x,\,z}k_zM_{zx}e_x,$$

où

$$Q_{zx}=e\,\langle\,f\,|\,zx\,|\,0\,\rangle \tag{46.7}$$

sont les composantes du *moment électrique quadrupolaire* de transition,

$$M_{zx}=-ie\hbar\left\langle f\left|z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right|0\right\rangle \tag{46.8}$$

les composantes du *moment dipolaire magnétique* de transition.

Dans le développement (46.5), le rapport de chaque terme au terme précédent est de l'ordre de $ka\ll 1$. C'est pourquoi on peut ne tenir compte que du premier terme non nul.

Ainsi, lorsque $\mathbf{d}\neq 0$, la transition est *dipolaire électrique* et

$$e\langle f\,|\,e^{i\mathbf{kr}}\,(\hat{\mathbf{ep}})|\,0\rangle\approx i\omega_f m\,(\mathbf{ed}). \tag{46.9}$$

Si $\mathbf{d}=0$, il faut tenir compte du deuxième terme de (46.5). Pour une transition quadrupolaire électrique

$$e\langle f\,|\,e^{i\mathbf{kr}}\,(\hat{\mathbf{ep}})|\,0\rangle\approx\frac{1}{2}im\omega_f\sum_{z,\,x}k_zQ_{zx}e_x, \tag{46.10}$$

et pour une transition dipolaire magnétique

$$e\langle f\,|\,e^{i\mathbf{kr}}\,(\hat{\mathbf{ep}})|\,0\rangle\approx\frac{1}{2}\sum_{z,\,x}k_zM_{zx}e_x. \tag{46.11}$$

Etudions d'abord les excitons dipolaires électriques, pour lesquels $\mathbf{d}\neq 0$. Dans ce cas l'opérateur d'interaction (46.4) dans la représentation des nombres d'occupation des excitons devient

$$H_{\text{int}}=\hat{w}E_0\exp(-i\omega t+\gamma t), \tag{46.12}$$

où

$$\hat{w}=-\sqrt{N}\,\frac{\omega_f}{\omega}\,(\mathbf{ed})\,[B^+(\mathbf{k})-B(-\mathbf{k})]. \tag{46.13}$$

Conformément à (44.48), l'opérateur du moment dipolaire électrique spécifique du cristal (une molécule par maille élémentaire, donc $\mathbf{d}_{n\alpha}=\mathbf{d}$) s'écrit dans la représentation des nombres d'occupa-

*) Les sommes figurant dans cette expression doivent être comprises comme suit:

$$\sum_x A_x=\sum_y A_y=\sum_z A_z=A_x+A_y+A_z.$$

tion des excitons

$$\mathbf{P}(\mathbf{n}) = \frac{\mathbf{d}}{v\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} [B^+(-\mathbf{k}) + B(\mathbf{k})], \tag{46.14}$$

où v est le volume d'une maille élémentaire.

Dans la méthode utilisée au § 41, la valeur moyenne (46.14) devient, à l'instant t après le début de l'interaction (46.12),

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{n}, t) \rangle = \mathrm{Tr}\{\tilde{\rho}(t)\, \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{n}, t)\}, \tag{46.15}$$

où

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{n}, t) = \frac{\mathbf{d}}{v\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} [B^+(-\mathbf{k}, t) + B(\mathbf{k}, t)], \tag{46.16}$$

$$B(\mathbf{k}, t) = \exp \frac{tH}{\hbar} B(\mathbf{k}) \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right)$$

ou

$$i\hbar \frac{dB(\mathbf{k}, t)}{dt} = [B(\mathbf{k}, t), H]. \tag{46.17}$$

L'opérateur statistique $\tilde{\rho}(t)$ doit vérifier l'équation de Liouville

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = [\tilde{H}_{\mathrm{int}}(t), \tilde{\rho}(t)], \tag{46.18}$$

$$\tilde{\rho}(t) = \exp \frac{iHt}{\hbar} \rho(t) \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right),$$

$$\tilde{H}_{\mathrm{int}}(t) = \tilde{w}(t)\, E_0 \exp(-i\omega t + \gamma t), \tag{46.19}$$

$$\tilde{w}(t) = -\frac{\omega_f \sqrt{N}}{\omega} (\mathbf{ed}) [B^+(\mathbf{k}, t) - B(-\mathbf{k}, t)].$$

Supposons que, avant l'interaction, l'opérateur statistique soit égal à

$$\rho_0 = \exp(-\beta H)/\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta H)\}, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}. \tag{46.20}$$

H est l'hamiltonien du système avant le début de l'interaction. D'après (46.18), à l'instant t, à l'approximation linéaire par rapport au champ, l'opérateur statistique est

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} [H_{\mathrm{int}}(\tau), \rho_0]\, d\tau. \tag{46.21}$$

Substituons les valeurs (46.21) et (46.19) dans (46.15), et permutons circulairement les opérateurs figurant dans le deuxième membre. En l'absence de champ extérieur, on posera que la valeur moyenne du

moment dipolaire électrique spécifique du cristal est nulle, ce qui nous permettra d'écrire

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{n}, t)\rangle = -\frac{\omega_f (\mathbf{ed})\,\mathbf{d}}{iv\omega\hbar} \exp[i(\mathbf{kn} - \omega t) + \gamma t] \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{t} C(\tau)\,(\mathrm{Tr}\{\rho_0 [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, \tau)]\} -$$

$$-\mathrm{Tr}\{\rho_0 [B^+(-\mathbf{k}, t), B(-\mathbf{k}, \tau)]\})\, d\tau,$$

où $C(\tau) = \exp[i\omega(\tau - t) + \gamma(\tau - t)]$.

Introduisons sous le signe d'intégration la fonction échelon

$$\Theta(t-\tau) = \begin{cases} 1 & \text{pour } t > \tau, \\ 0 & \text{pour } t < \tau, \end{cases} \tag{46.22}$$

on peut alors étendre à l'infini la limite supérieure d'intégration. Sous le signe d'intégration figurent les fonctions de Green retardées *)

$$G(\mathbf{k}, t-\tau) \equiv -i\Theta(t-\tau)\,\mathrm{Tr}\{\rho_0 [B(\mathbf{k}, t-\tau), B^+(\mathbf{k}, 0)]\},$$

$$G^+(-\mathbf{k}, t-\tau) \equiv -i\Theta(t-\tau)\,\mathrm{Tr}\{\rho_0 [B^+(-\mathbf{k}, t-\tau), B(\mathbf{k}, 0)]\}. \tag{46.23}$$

Par conséquent, on peut écrire

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega)\rangle = -\frac{\omega_f (\mathbf{ed})\,\mathbf{d}}{v\omega} [G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\mathbf{k}, -\tilde{\omega})], \tag{46.24}$$

où

$$\tilde{\omega} = \omega + i\gamma, \tag{46.25}$$

$$G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B(\mathbf{k}) ; B^+(\mathbf{k})\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t - \gamma t} G(\mathbf{k}, t)\, dt,$$

$$G^+(\mathbf{k}, -\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B^+(\mathbf{k}) ; B(\mathbf{k})\rangle\rangle_{-\tilde{\omega}^*} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t - \gamma t} G^+(\mathbf{k}, t)\, dt \tag{46.26}$$

sont les transformées de Fourier des fonctions de Green retardées ou leurs représentations énergétiques.

En comparant (46.24) et (46.3), on voit que les composantes du tenseur de permittivité (pour un exciton dipolaire électrique $\mathbf{d}$ associé à un état excité intramoléculaire $|f\rangle$) peuvent s'exprimer

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \delta_{xy} - \frac{4\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\omega} [G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\mathbf{k}, -\tilde{\omega})]. \tag{46.27}$$

*) Les fonctions de Green retardées ont été étudiées par Bogolioubov et Tiablikov [313] (voir aussi [314]).

L'énergie des états excitoniques est beaucoup plus grande que l'énergie d'agitation thermique du réseau cristallin. Par suite si l'opérateur énergie H contient seulement des opérateurs excitoniques (molécules fixées aux nœuds du réseau), la moyenne, exprimée à l'aide de l'opérateur statistique ρ_0, peut être prise simplement sur l'état fondamental $|\,0\,\rangle$ sans exciton. Ainsi les fonctions de Green retardées deviennent

$$G(\mathbf{k}, t) = -i\Theta(t) \langle\, 0 \,|\, [B(\mathbf{k}, t), B^{+}(\mathbf{k}, 0)] \,|\, 0 \,\rangle. \qquad (46.28)$$

Dans ce cas, leurs transformées de Fourier vérifient l'équation

$$\hbar\tilde{\omega} \langle\langle B(\mathbf{k}); \quad B^{+}(\mathbf{k}) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$
$$= \langle\, 0 \,|\, [B(\mathbf{k}), B^{+}(\mathbf{k})] \,|\, 0 \rangle + \langle\langle [B(\mathbf{k}), H]; \quad B^{+}(\mathbf{k}) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \qquad (46.29)$$

Cette équation permet de calculer la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée, sans être obligés de calculer au préalable la fonction de Green elle-même.

Appliquons l'équation (46.29) au cas d'un hamiltonien excitonique du type

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_f(\mathbf{k}) B^{+}(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}). \qquad (46.30)$$

Dans ce cas $[B(\mathbf{k}), H] = \hbar\omega_f(\mathbf{k}) B(\mathbf{k})$, $[B(\mathbf{k}), B^{+}(\mathbf{k})] = 1$. C'est pourquoi il résulte de (46.29)

$$G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B(\mathbf{k}); \quad B^{+}(\mathbf{k}) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \{\hbar[\omega + i\gamma - \omega_f(\mathbf{k})]\}^{-1}. \qquad (46.31)$$

On peut obtenir le même résultat en calculant d'abord la fonction de Green retardée. D'après (46.17) $B(\mathbf{k}, t) = B(\mathbf{k}) \times$ $\times \exp[-i\omega(\mathbf{k})t]$. Donc la fonction de Green (46.28) est

$$G(\mathbf{k}, t) = -i\Theta(t) \exp[-i\omega(\mathbf{k})\, t]. \qquad (46.32)$$

En calculant

$$\langle\langle B(\mathbf{k}); \; B^{+}(\mathbf{k}) \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{k}, t)\, e^{i\tilde{\omega}t}\, dt,$$

nous obtenons la valeur (46.31).

Lorsque le paramètre γ est très petit, en utilisant (46.27) et l'identité

$$(x + i\gamma)^{-1} = \mathcal{P}\frac{1}{x} - i\pi\delta(x), \quad \gamma \to 0,$$

nous obtenons

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) =$$
$$= \delta_{xy} - \frac{8\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\hbar\omega} \{\mathcal{P}\omega[\omega^2 - \omega_f^2(\mathbf{k})]^{-1} - i\omega_f(\mathbf{k})\pi\delta(\omega^2 - \omega_f^2(\mathbf{k}))\}.$$

Si le paramètre γ a une valeur finie, on a

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \delta_{xy} - \frac{8\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{\hbar v\,[\omega^2 - \omega_f^2(\mathbf{k}) + i2\omega_f(\mathbf{k})\gamma]}.$$

Les valeurs trouvées pour la permittivité sont déterminées par une seule bande isolée d'états excitoniques. Dans le domaine des fréquences $\omega = \omega_f(\mathbf{k})$ on tient compte de la contribution des états excités d'une autre énergie en remplaçant δ_{xy} par le tenseur ε_{xy}^0 qui dépend faiblement de la fréquence au voisinage de $\omega_f(\mathbf{k})$. Dans ce cas

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{8\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{\hbar v\,[\omega^2 - \omega_f^2(\mathbf{k}) + i2\omega_f(\mathbf{k})\gamma]}. \qquad (46.33)$$

L'équation (46.31) montre qu'au voisinage de la résonance $\omega \sim \omega_f(\mathbf{k})$

$$|G(\mathbf{k}, \tilde{\omega})| \gg |G^+(\mathbf{k}, -\tilde{\omega})|;$$

c'est pourquoi, lorsque l'on calcule la permittivité, au lieu de (46.19), on peut utiliser l'expression

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{4\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\omega} G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}), \quad \tilde{\omega} = \omega + i\gamma. \qquad (46.34)$$

Dans ce cas au lieu de (46.33) on obtient

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{4\pi\omega_f d_f^x d_f^y}{v\omega\hbar\,[\omega + i\gamma - \omega_f(\mathbf{k})]},$$

qui, au voisinage de $\omega \sim \omega_f(\mathbf{k})$, coïncide avec (46.33).

La propriété la plus importante de la permittivité, correspondant à la bande excitonique $\omega_f(\mathbf{k})$, est sa dépendance du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Cette dépendance est appelée *dispersion spatiale*.

Pour des excitons quadrupolaires électriques, d'après (46.10) l'opérateur (46.19) devient

$$H_{\text{int}}(t) = \tilde{W}_{\mathbf{Q}}(t) E_0 \exp(-i\omega t + \gamma t),$$

où

$$\tilde{W}_{\mathbf{Q}}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega_f \sqrt{N}}{2\omega} [B^+(\mathbf{k}, t) - B(-\mathbf{k}, t)] \sum_{z, x} k_z Q_{zx} e_x.$$

Les composantes de l'opérateur moment dipolaire électrique spécifique sont données par

$$P_x(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sum_z k_z Q_{zx}}{2v\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} [B^+(-\mathbf{k}) + B(\mathbf{k})].$$

En calculant (de la même manière que (46.15)) la valeur moyenne de

ce moment dipolaire spécifique nous obtenons

$$\langle P_x(\mathbf{n})\rangle = \mathrm{Tr}\{\tilde{\rho}(t)\,\tilde{P}_x(\mathbf{n}, t)\} =$$

$$= -\frac{\omega_f}{v\omega}\sum_z k_z Q_{zx}\sum_{z'y} k_{z'} Q_{z'y} e_y [G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\mathbf{k}, -\tilde{\omega})].$$

Comparons cette expression avec (46.3). Nous obtenons l'expression des composantes du tenseur de permittivité dû aux excitons quadrupolaires

$$\varepsilon^{(Q)}_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon^0_{xy} - \frac{4\pi\omega_f}{v\omega}\sum_{z, z'} k_z k_{z'} Q_{zx} Q_{z'y} [G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\mathbf{k}, -\tilde{\omega})]. \tag{46.35}$$

Pour des cristaux optiquement isotropes, ce tenseur (46.35) se réduit au scalaire

$$\varepsilon^{(Q)}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon^0 - g\mathbf{k}^2 [G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\mathbf{k}, -\tilde{\omega})]. \tag{46.35a}$$

A noter que dans le cas d'excitons quadrupolaires, la dispersion spatiale de la permittivité n'est pas seulement due à la dépendance en $\mathbf{k}$ de la fonction de Green $G(\mathbf{k}, \tilde{\omega})$, mais aussi au facteur $\mathbf{k}^2$.

Pour des *excitons dipolaires magnétiques* l'opérateur d'interaction (46.19), conformément à (46.11), devient

$$H_{\mathrm{int}}(t) = \tilde{w}(t)\, E_0 \exp(i\omega t + \gamma t),$$

où

$$\tilde{w}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\sqrt{N}}{2\omega}\sum_{x, z} k_z M_{zx} e_x [B^+(\mathbf{k}, t) - B(-\mathbf{k}, t)].$$

Les composantes du moment électrique dipolaire spécifique sont dans ce cas définies par l'expression

$$P_x(\mathbf{n}) = \frac{1}{v2\sqrt{N}}\sum_{z, \mathbf{k}} k_z M_{zx} e^{i\mathbf{kn}} [B^+(-\mathbf{k}) + B(\mathbf{k})].$$

Calculons le moment spécifique moyen

$$\langle P_x(\mathbf{n})\rangle = -\frac{1}{v\omega}\sum_{z, z_1, y} k_z M_{zx} k_{z_1} M_{z_1 y} e_y [G[\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\mathbf{k}, -\tilde{\omega})].$$

Par conséquent, les composantes du tenseur de permittivité correspondant aux excitons dipolaires magnétiques s'expriment aussi en fonction des transformées de Fourier de la fonction de Green retardée :

$$\varepsilon^{(M)}_{xy}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon^0_{xy} - \frac{4\pi}{v\omega}\sum_{z, z_1} k_z k_{z_1} M_{zx} M_{z_1 y} [G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - G^+(-\mathbf{k}, -\tilde{\omega})]. \tag{46.36}$$

Lorsque les fonctions $|0\rangle$ et $|f\rangle$ incluent les fonctions de spin, dans l'expression (46.36) il faut poser

$$M_{zx} = e(L_y + 2S_y), \quad M_{xy} = e(L_z + 2S_z), \quad M_{yz} = e(L_x + 2S_x),$$

où

$$L_x = \langle f | \hat{l}_x | 0 \rangle, \quad S_x = \langle f | \hat{S}_x | 0 \rangle, \ldots,$$

$\hat{l}_x$, $\hat{S}_x$ sont les projections des moments résultants orbitaux et de spin des électrons de la molécule.

46.1. Lien entre la permittivité et la fonction de Green retardée des photons. La formule (46.34) exprime le tenseur de permittivité transversale $\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \widetilde{\omega})$ en fonction des transformées de Fourier des fonctions de Green retardées excitoniques

$$G(\mathbf{k}, \widetilde{\omega}) \equiv \langle\langle B(\mathbf{k}), \quad B^+(\mathbf{k})\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}}.$$

Montrons que ce tenseur $\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \widetilde{\omega})$ peut aussi être exprimé en fonction des transformées de Fourier de la fonction de Green retardée des photons du cristal. Ces photons sont des quanta du champ électromagnétique transversal existant dans un cristal excité. Les excitations considérées incluent les interactions coulombiennes longitudinales entre charges du cristal.

Un champ électromagnétique transversal du cristal est décrit par l'opérateur (voir § 45)

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar c\, |\mathbf{k}|\, a^+_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \tag{46.37}$$

où $a^+_{\mathbf{k}\alpha}$, $a_{\mathbf{k}\alpha}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation de photons d'énergie $c\hbar\,|\mathbf{k}|$, d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et de vecteur polarisation $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$. Dans ces conditions l'opérateur potentiel vecteur du champ transversal s'exprime en fonction des opérateurs $a_{\mathbf{k}\alpha}$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V|\mathbf{k}|}}\, \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \gamma_{\mathbf{k}\alpha} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (\mathbf{k}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}) = 0, \tag{46.38}$$

$$\gamma_{\mathbf{k}\alpha} = a_{\mathbf{k}\alpha} + a^+_{-\mathbf{k}, \alpha}.$$

Conformément aux équations macroscopiques de Maxwell le potentiel vecteur (pour un champ électromagnétique transversal dans un milieu de permittivité $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$) peut être exprimé en fonction des courants étrangers transversaux $\mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega)$:

$$\left[\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k}^2 I\right] \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{4\pi}{c}\mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega), \quad (\mathbf{k}\mathbf{A}) = 0,$$

où I est le tenseur unité. Il en résulte

$$A_\alpha(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{4\pi}{c} Q^2 \sum_{\beta=1}^{2} \left[-\frac{\omega^2}{c^2 Q^2} \varepsilon(\mathbf{Q}, \omega) + I \right]^{-1}_{\alpha\beta} j_\beta(\mathbf{Q}, \omega). \quad (46.39)$$

Si l'on connaît le lien entre les courants étrangers

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{Q}, \omega) \exp[i(\mathbf{Qr} - \omega t) + \gamma t], \quad (46.40)$$

établis à l'instant $t = -\infty$, et le potentiel vecteur qu'ils créent dans le milieu, on peut calculer le tenseur de permittivité transversal $\varepsilon(\mathbf{Q}, \tilde{\omega})$, $\tilde{\omega} = \tilde{\omega} + i\gamma$.

En mécanique quantique, l'opérateur d'interaction de courants étrangers avec le champ électromagnétique est

$$H_{\text{int}} = -\frac{1}{c} \int \mathbf{A}(\mathbf{r}) \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) d^3r.$$

Substituant dans cette formule l'expression (46.40) et l'opérateur (46.38), nous obtenons

$$H_{\text{int}} = -\sqrt{\frac{2\pi\hbar V}{c|\mathbf{Q}|}} \delta_{\mathbf{kQ}} \sum_{\alpha=1}^{2} \gamma^+_{\mathbf{Q}\alpha} j_\alpha(\mathbf{Q}, \alpha) \exp(i\omega t + \gamma t). \quad (46.41)$$

Supposons qu'à l'instant $t = -\infty$, le cristal, caractérisé par l'hamiltonien H (cet hamiltonien inclut le champ électromagnétique), est décrit par la matrice densité ρ_0. Dans la représentation par la matrice densité (représentation d'interaction) dans l'approximation linéaire par rapport à l'opérateur (46.41), la variation de la matrice densité (voir (46.21)) entre l'instant $-\infty$ et l'instant t est égale à

$$\widetilde{\Delta\rho}(t) = \tilde{\rho}(t) - \rho_0 = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t} [\tilde{H}_{\text{int}}(\tau), \rho_0] d\tau, \quad (46.42)$$

avec

$$\tilde{\rho}(t) = \exp\frac{iHt}{\hbar} \rho(t) \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right),$$

$$\tilde{H}_{\text{int}}(t) = \exp\frac{iHt}{\hbar} H_{\text{int}}(t) \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right).$$

La valeur moyenne de la composante α (dans le système du vecteur d'onde) de l'opérateur potentiel vecteur créé par les courants étrangers (46.40) est à l'instant t

$$\langle A_\alpha(\mathbf{Q}; \mathbf{r}, t) \rangle = \text{Tr}\{\tilde{A}_\alpha(\mathbf{Q}; \mathbf{r}, t) \cdot \widetilde{\Delta\rho}(t)\}, \quad (46.43)$$

où

$$\tilde{A}_\alpha(\mathbf{Q};\ \mathbf{r},\ t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{V\,|\,\mathbf{Q}\,|}}\ \tilde{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(t)\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}),$$
$$\tilde{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(t) = \exp\frac{iHt}{\hbar}\,\gamma_{\mathbf{Q}\alpha}\exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right). \qquad (46.44)$$

Substituons la valeur (46.42) dans l'égalité (46.43):

$$\langle A_\alpha(\mathbf{Q};\ \mathbf{r},\ t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{Tr}\,\{\rho_0\,[\tilde{A}_{\mathbf{Q}\alpha}(\mathbf{r},\ t),\ \tilde{H}_{\mathrm{int}}(t)]\}\,d\tau.$$

Utilisant les expressions (46.41) et (46.44) nous pouvons transformer cette égalité

$$\langle A_\alpha(\mathbf{Q};\ \mathbf{r},\ t)\rangle = \delta_{\mathbf{kQ}}\frac{2\pi i}{|\,\mathbf{Q}\,|}\sum_\beta j_\beta(\mathbf{Q},\ \omega)\exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r}-\omega t)+\gamma t]\times$$
$$\times\int_0^\infty \mathrm{Tr}\,\{\rho_0\,[\tilde{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(\tau),\ \gamma_{\mathbf{Q}\beta}(0)]\}\exp(i\omega\tau-\gamma\tau)\,d\tau. \qquad (46.45)$$

Introduisons la fonction échelon (46.22). L'intégrale de cette expression devient

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau-\gamma\tau}\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{Q},\ \tau)\,d\tau = \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}), \qquad (46.46)$$

où

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{Q},\ t) \equiv -i\Theta(t)\,\mathrm{Tr}\,\{\rho_0\,[\tilde{\gamma}_{\mathbf{Q}\alpha}(t),\ \tilde{\gamma}_{\mathbf{Q}\beta}(0)]\} \qquad (46.47)$$

est la fonction de Green retardée des photons et $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{Q},\ \omega)$ sa transformée de Fourier, dont la dimension est inverse à une fréquence.

Après substitution de (46.46) dans (46.45) nous obtenons

$$\langle A_{\mathbf{Q}\alpha}(\mathbf{r},\ t)\rangle = A_\alpha(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega})\exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r}-\omega t)+\gamma t], \qquad (46.48)$$

où $A_\alpha(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = -\dfrac{2\pi\hbar}{|\,\mathbf{Q}\,|}\sum_\beta \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega})\,j_\beta(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega})$.

Comparons cette égalité avec l'égalité macroscopique (46.39). On trouve le lien entre la permittivité et la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée des photons

$$\varepsilon^{\perp}_{\alpha\beta}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{c^2\mathbf{Q}^2}{\omega^2}\,\delta_{\alpha\beta} + \frac{2\,|\,\mathbf{Q}\,|\,c}{\omega^2}\{\Gamma(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega})\}^{-1}_{\alpha\beta}.$$

Rapportée aux axes principaux du tenseur de permittivité cette expression se simplifie

$$\varepsilon^{\perp}_{\alpha\alpha}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{c^2\mathbf{Q}^2}{\omega^2} + \frac{2\,|\,\mathbf{Q}\,|\,c}{\omega^2\Gamma_{\alpha\alpha}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega})}. \qquad (46.49)$$

CHAPITRE X

INTERACTION EXCITON-PHONON

§ 47. Interaction exciton-phonon dans les cristaux moléculaires

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les états excités du cristal en supposant que les molécules étaient rigidement fixées aux nœuds du réseau. Cette hypothèse était nécessaire pour simplifier la première étape dans la théorie des cristaux moléculaires. Nous allons étudier à présent une théorie approchée qui tient compte du mouvement des molécules dans le cristal. Pour simplifier, considérons un cristal idéal à une molécule par maille élémentaire; nous ne tiendrons compte que de l'état excitonique le plus bas, correspondant à une excitation intramoléculaire isolée. Ce modèle permet, sans complications supplémentaires, d'étudier les propriétés fondamentales des interactions excitons-phonons du réseau.

Rassemblons sous le symbole R l'ensemble de toutes les coordonnées spatiales définissant la position et l'orientation des molécules. Dans l'approximation adiabatique d'ordre zéro, on peut écrire l'opérateur énergie du cristal sous la forme

$$H_0(R) = H_{ex}(R) + U(R), \tag{47.1}$$

où $U(R)$ est un opérateur représentant la somme des énergies internes de l'état fondamental de toutes les molécules du cristal et l'énergie potentielle des interactions mutuelles des molécules; $H_{ex}(R)$ est l'opérateur énergie des excitations intramoléculaires dans le cristal. Si les centres de gravité des molécules sont faiblement déplacés par rapport aux nœuds du réseau (sans excitation intramoléculaire) et si l'orientation des molécules diffère peu de l'orientation d'équilibre, on peut attribuer à chaque molécule un vecteur du réseau $\mathbf{n}$ ou $\mathbf{m}$.

Dans la représentation par sites, l'opérateur d'excitation du cristal, correspondant à une excitation intramoléculaire isolée d'énergie ΔE, est

$$H_e(R) = \sum_{\mathbf{n}} [\Delta E + D_{\mathbf{n}}(R)] B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}}{}' M_{\mathbf{nm}}(R) B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{m}}, \tag{47.2}$$

où la fonction

$$D_{\mathbf{n}}(R) = \sum_{\mathbf{m}(\neq \mathbf{n})} D_{\mathbf{nm}}(R) \tag{47.2a}$$

caractérise la variation, consécutive à l'excitation de la molécule n, de l'énergie des interactions de Van der Waals avec les molécules environnantes.

Plus la valeur de $D_n(R)$ est grande, plus le réseau a tendance à se déformer autour de la molécule excitée. Par ailleurs, les éléments matriciels M_{nm} d'interaction résonante conduisent à la « dilution » de l'excitation dans le cristal. Lorsque les interactions résonantes sont plus importantes que la variation d'énergie des interactions de Van der Waals, et si le réseau cristallin est « rigide », les états excitoniques du cristal ne font pas apparaître de déformation locale du réseau. L'invariance translationnelle du cristal est préservée, la fonction $D_n(R)$ ne dépend pas de la position n de la molécule excitée

$$D_n(R) = \sum_{m(\neq 0)} D_{0m}(R). \tag{47.3}$$

Dans le cadre de cette approximation, on considérera deux cas limites.

A. Liaison exciton-phonon «faible». L'excitation du cristal ne s'accompagne pratiquement pas de variations dans la position d'équilibre des molécules. Les phonons émis et absorbés (vibrations du réseau) sont associés à la même position d'équilibre que pour un cristal sans excitons. Les processus à un phonon jouent le rôle principal.

B. Liaison exciton-phonon «forte». L'excitation du cristal provoque une déformation de l'ensemble du réseau. Le rôle principal est joué par des processus multiphononiques. Evidemment dans les cristaux réels, les deux cas peuvent être réalisés. Dans certains cristaux, on peut passer du cas A au cas B par une augmentation de la température.

Dans des cristaux moléculaires tridimensionnels, l'approximation (47.3) est vérifiée pour des excitations moléculaires dipolaires. Dans des cristaux unidimensionnels ou bidimensionnels, cette approximation peut ne pas être vérifiée pour des excitations dipolaires (voir § 51). Il en est de même pour des cristaux tridimensionnels, pour des excitations de plus haute multiplicité (les interactions résonantes décroissent plus rapidement que R^{-3}). Dans ce paragraphe, nous étudierons seulement les cas où l'approximation (47.3) est vérifiée.

Dans un cristal ne présentant pas d'excitations intramoléculaires, le minimum de l'énergie $U(R)$ correspond à la position d'équilibre des molécules (centres de gravité aux nœuds du réseau, orientation bien déterminée). Posons pour l'état d'équilibre $R = 0$. Soient R_n^j ($j = 1, 2, \ldots, 6$) les six déviations de la molécule n par rapport à la position et à l'orientation d'équilibre. Les trois premiè-

res valeurs de j correspondent aux déplacements translationnels, les trois suivantes aux variations d'orientation.

Le lien entre l'excitation intramoléculaire et les vibrations de la molécule dans le réseau est concrétisé par la variation des éléments matriciels $M_{nm}(R)$ et du déplacement $D_n(R)$ dans (47.2) en fonction du déplacement R de la molécule. Développons ces éléments matriciels en fonction des puissances successives de R, en supposant que le cristal n'est pas excité. Nous ne conserverons (pour simplifier) que le premier terme linéaire par rapport au déplacement

$$H_0 = H_{ex} + U(R) + H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)}, \tag{47.4}$$

où

$$H_{ex}' = \sum_n [\Delta E + D(0)] B_n^+ B_n + \sum_{n,m}' M_{nm}^{(0)} B_n^+ B_m \tag{47.5}$$

est l'opérateur des excitations d'un cristal dont les molécules sont rigidement fixées,

$$H_{int}^{(1)} = \sum_{n,m} B_n^+ B_m \sum_{l=1}^{6} \left\{ \left(R_n^l \frac{\partial}{\partial R_n^l} + R_m^l \frac{\partial}{\partial R_m^l} \right) M_{nm} \right\}_0, \tag{47.6}$$

$$H_{int}^{(2)} = \sum_{n,m} B_n^+ B_n \sum_{l=1}^{6} \left\{ \left(R_0^l \frac{\partial}{\partial R_0^l} + R_m^l \frac{\partial}{\partial R_m^l} \right) D_{0m} \right\}_0. \tag{47.7}$$

Les opérateurs (47.6) et (47.7) définissent les interactions des excitations intramoléculaires et des vibrations de réseau. Le signe zéro à côté des accolades indique que l'on prend les dérivées par rapport aux déplacements à l'état d'équilibre.

Dans l'approximation des petites oscillations autour de la position d'équilibre ($R = 0$) l'opérateur énergie potentielle est

$$U(R) = U(0) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \\ l,l'}}' U_{nm}^{(l,l')} R_n^{(l)} R_m^{(l')}.$$

Par la suite nous n'écrirons pas la valeur constante $U(0)$. En ajoutant l'énergie cinétique

$$T_R = \frac{1}{2} \sum_{n,l} I_l (\dot{R}_n^l)^2$$

et en passant de la description classique à la description quantique, nous trouvons l'hamiltonien des oscillations de la molécule dans le réseau

$$H_{vib} = \sum_{s,q} \hbar \Omega_s(q) \left[b_{qs}^+ b_{qs} + \frac{1}{2} \right] \tag{47.8}$$

et l'opérateur déplacement

$$R_{\mathrm{n}}^{l}=\sum_{s,\,\mathbf{q}}\sqrt{\frac{\hbar}{2I_{l}N\Omega_{s}(\mathbf{q})}}\,e_{s}^{l}(\mathbf{q})\varphi_{s\mathbf{q}}\exp(i\mathbf{qn}). \tag{47.9}$$

$$\varphi_{s\mathbf{q}}\equiv b_{\mathbf{q}s}+b_{-\mathbf{q},\,s}^{+}, \tag{47.10}$$

où N est le nombre de mailles élémentaires du cristal; $b_{\mathbf{q}s}^{+}$, $b_{\mathbf{q}s}$ sont les opérateurs de Bose de création et d'annihilation des phonons de la branche s ($s=1, 2, \ldots, 6$), de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ et d'énergie $\hbar\Omega_{s}(\mathbf{q})$; I_l sont des coefficients ayant le caractère d'une masse, correspondant aux degrés de liberté translationnels et rotationnels (librationnels) de la molécule; $e_{s}^{l}(\mathbf{q})$ est la l-ième composante du vecteur unitaire de polarisation de la branche vibratoire s. Ces composantes vérifient la condition

$$\sum_{l=1}^{6}e_{s}^{l}(\mathbf{q})\,e_{s_1}^{l}(\mathbf{q}_1)=\delta_{ss_1}\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1}.$$

Introduisons dans (47.6) et (47.7) la transformation (47.9). Posant

$$B_{\mathrm{n}}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}}B(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{kn}), \tag{47.11}$$

nous obtenons l'opérateur de Hamilton du système de phonons et d'excitons en interaction mutuelle

$$H=H_{\mathrm{ex}}+H_{\mathrm{vib}}+H_{\mathrm{int}}^{(1)}+H_{\mathrm{int}}^{(2)}, \tag{47.12}$$

avec

$$H_{\mathrm{ex}}=\sum_{\mathbf{k}}\hbar\omega(\mathbf{k})\,B^{+}(\mathbf{k})\,B(\mathbf{k}), \tag{47.13}$$

$$\hbar\omega(\mathbf{k})=\Delta E+D(0)+\sum_{\mathbf{m}}{}'\,M_{0\mathbf{m}}^{(0)}e^{-i\mathbf{km}}, \tag{47.14}$$

$$H_{\mathrm{int}}^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{s,\,\mathbf{q},\,\mathbf{k}}F_{s}(\mathbf{k},\,\mathbf{q})\,B^{+}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\,B(\mathbf{k})\,\varphi_{s\mathbf{q}}, \tag{47.15}$$

$$H_{\mathrm{int}}^{(2)}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{s,\,\mathbf{q},\,\mathbf{k}}\chi_{s}(\mathbf{q})\,B^{+}(\mathbf{k})\,B(\mathbf{k})\,\varphi_{s\mathbf{q}}. \tag{47.16}$$

Les fonctions exprimant le lien entre les excitons et les phonons sont

$$F_{s}(\mathbf{k},\,\mathbf{q})=F_{s}^{+}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\,-\mathbf{q})=\sum_{l,\,\mathbf{m}\neq 0}\{\Lambda_{l}(s,\,\mathbf{q},\,\mathbf{m})\,M_{0\mathbf{m}}\}_{0}\exp(i\mathbf{km}), \tag{47.17}$$

$$\chi_{s}(\mathbf{q})=\chi_{s}^{+}(-\mathbf{q})=\sum_{l,\,\mathbf{m}\neq 0}\{\Lambda_{l}(s,\,\mathbf{q},\,\mathbf{m})\,D_{0\mathbf{m}}\}_{0}, \tag{47.18}$$

avec

$$\Lambda_l(s, \mathbf{q}, \mathbf{m}) \equiv e_s^l(\mathbf{q}) \sqrt{\frac{\hbar}{2I_l\Omega_s(\mathbf{q})}} \left[\frac{\partial}{\partial R_0^l} + e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} \frac{\partial}{\partial R_{\mathbf{m}}^l}\right].$$

L'interaction exciton-phonon sera faible si

$$|F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})| \gg |\chi_s(\mathbf{q})|, \tag{47.19}$$

elle sera forte si

$$|F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})| \ll |\chi_s(\mathbf{q})|. \tag{47.20}$$

Il est facile d'obtenir une forme explicite des fonctions (47.17) et (47.18) pour un modèle cristallin unidimensionnel [315, 316]. Si le vecteur du réseau est $\mathbf{n} = n\mathbf{a}$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$), $\mathbf{d}$ est le moment dipolaire de la transition intramoléculaire et si la dispersion des vibrations de réseau acoustiques et optiques est donnée par

$$\Omega_{ac}(\mathbf{q}) = \nu_0 \left|\sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}\right)\right|, \quad \Omega_{opt}(\mathbf{q}) = \Omega_0\left[1 + \frac{1}{2}\xi\cos(\mathbf{q}\mathbf{a})\right],$$

les fonctions cherchées sont

$$F_{ac}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -i3L\frac{\beta}{a}\sum_{l\geqslant 1} \frac{\cos\left[\left(\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}\right)\mathbf{a}l\right]\sin\left[\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}l\right]}{l^4\sqrt{\left|\sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}\right)\right|}},$$

$$F_{opt}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 3L\frac{\gamma\sin 2\vartheta}{1-3\cos^2\vartheta}\sum_{l\geqslant 1} \frac{\cos\left[\left(\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}\right)\mathbf{a}l\right]\cos\left[\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}l\right]}{l^3\sqrt{1+\frac{1}{2}\xi\cos(\mathbf{q}\mathbf{a})}}, \tag{47.21}$$

où

$$L = \frac{4\mathbf{d}^2}{a^3}(1-3\cos^2\vartheta)$$

est la largeur de la bande excitonique; ϑ l'angle entre $\mathbf{d}$ et $\mathbf{a}$; $\beta^2 \equiv \hbar/2M\nu_0$ est la valeur moyenne du carré de l'amplitude de zéro d'un oscillateur harmonique de masse M et de fréquence ν_0; $\gamma^2 \equiv \hbar/2I\Omega_0$ est la valeur moyenne du carré de l'amplitude de libration de zéro correspondant au moment d'inertie I.

Les fonctions (47.18) sont, dans le cas d'un modèle cristallin unidimensionnel

$$\chi_{ac}(\mathbf{q}) = i\frac{C_a}{a^6}\frac{\beta}{a}\cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}\right)\sqrt{\left|\sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}\right)\right|},$$

$$\chi_{opt}(\mathbf{q}) = \frac{C_0\gamma\cos^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}\right)}{\sqrt{1+\frac{1}{2}\cos(\mathbf{q}\mathbf{a})}},$$

où C_a et C_0 sont des coefficients qui dépendent de l'orientation mutuelle des molécules et qui sont proportionnels à la différence de leurs polarisabilités entre l'état fondamental et l'état excité.

Le calcul des fonctions (47.17) et (47.18) dans le cas général d'un cristal tridimensionnel est très complexe. Dans les cristaux cubiques simples, en se limitant aux interactions entre plus proches voisins, on peut utiliser les expressions approchées

$$|F_{ac}(\mathbf{k}, \mathbf{q})| \approx \sum_{l=1}^{3} \frac{\beta_l L_l}{a} \cos\left[\left(\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}\right)\mathbf{a}_l\right] \sqrt{\left|\sin\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}_l\right)\right|},$$

$$|F_{opt}(\mathbf{k}, \mathbf{q})| \approx \sum_{l=1}^{3} \gamma_l B \cos\left[\left(\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}\right)\mathbf{a}_l\right] \cos\left(\frac{1}{2}\mathbf{q}\mathbf{a}_l\right),$$

où

$$L_l \equiv \frac{2d^2}{\varepsilon_0 a^3}\left(1-\frac{3(\mathbf{d}\mathbf{a}_l)^2}{d^2 a_l^2}\right), \quad B \approx \frac{16d^2}{\varepsilon_0 a^3},$$

a est la constante du réseau, ε_0 est la permittivité correspondant aux autres états électroniques.

Dans le domaine de valeurs $\mathbf{q}$ et $\mathbf{k} \approx 0$, ces expressions se simplifient encore

$$F_{ac}(0, \mathbf{q}) \approx \sum_{l=1}^{3} \beta_l L_l a^{-1}\left[1-\left(\frac{\mathbf{q}\mathbf{a}_l}{\pi}\right)^2\right] \sqrt{|\mathbf{q}\mathbf{a}_l|}, \qquad (47.22)$$

$$F_{opt}(0, \mathbf{q}) \approx \sum_{l=1}^{3} B\gamma_l\left[1-\left(\frac{\mathbf{d}\mathbf{a}_l}{\pi}\right)^2\right]^2. \qquad (47.23)$$

La fonction $F_{ac}(0, \mathbf{q})$ est proportionnelle à $\mathbf{q}$ pour les faibles valeurs de $\mathbf{q}$; elle est égale à zéro au centre et aux frontières de la zone de Brillouin dans l'espace $\mathbf{q}$. La fonction F_{opt} $(0, \mathbf{q})$ est maximale au centre, pratiquement constante pour les $\mathbf{q}$ petits et égale à zéro aux frontières de la zone de Brillouin. C'est pourquoi les excitons moléculaires interagissent surtout avec les phonons optiques au voisinage du point $\mathbf{q} \approx 0$.

§ 48. Propriétés optiques d'un système d'excitons et de phonons en interaction (liaison faible)

Dans le paragraphe précédent nous avons montré que le système excitons-phonons en interaction faible était décrit par l'hamiltonien

$$H = H_{ex} + H_{vib} + H_{int}^{(1)}, \qquad (48.1)$$

où

$$H_{ex} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k}) B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}), \tag{48.1a}$$

$$H_{vib} = \sum_{s,\mathbf{q}} \hbar\Omega_s(\mathbf{q}) b^+_{\mathbf{q}s} b_{\mathbf{q}s}, \tag{48.1b}$$

$$H^{(1)}_{int} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s,\mathbf{k},\mathbf{q}} F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) B^+(\mathbf{k}+\mathbf{q}) B(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{q}s}, \tag{48.1c}$$

$$\varphi_{\mathbf{q}s} = \varphi^+_{-\mathbf{q},s} = b_{\mathbf{q}s} + b^+_{-\mathbf{q},s}.$$

En l'absence d'interactions $H^{(1)}_{int}$, l'opérateur (48.1) représente des excitations élémentaires du cristal correspondant à l'excitation d'un certain nombre d'excitons et de phonons indépendants. L'opérateur d'interaction (48.1c) ne modifie pas le nombre total d'excitons du système, mais fait apparaître des transitions excitoniques à l'intérieur d'une même bande énergétique. Ces transitions correspondent au passage d'un exciton d'un état $\mathbf{k}$ à un autre état $\mathbf{k}'$ avec émission ou absorption de phonons (*relaxation transversale*).

En plus de l'opérateur (48.1c), qui ne modifie pas le nombre total d'excitons du système, il faudrait aussi étudier les opérateurs correspondant à des processus de création ou d'annihilation des excitons. Ces opérateurs sont : a) les opérateurs d'interaction exciton-photon conduisant à des transformations mutuelles de ces deux types de particules. Ces processus sont caractérisés par la *durée de vie radiative* $\tau_\gamma \sim 10^{-7}$ à 10^{-9} s ; b) les opérateurs de non-adiabaticité correspondant à une transformation non radiative de l'énergie des excitons en énergie de vibration du réseau (*relaxation longitudinale*). La théorie des transitions non radiatives est peu développée. C'est pourquoi ces processus sont représentés phénoménologiquement (voir plus bas) par un certain paramètre (petit) $\eta = 1/\tau_T$, où τ_T est la durée de vie de la transition non radiative. Dans des cristaux luminescents $\tau_\gamma < \tau_T$. Dans des cristaux qui n'émettent pas de lumière $\tau_\gamma > \tau_T$.

Pour déterminer la permittivité d'un cristal caractérisé par un hamiltonien H, il faut, d'après (46.27), calculer la fonction de Green retardée des excitons :

$$G(\mathbf{k}, t) \equiv \langle\langle [B(\mathbf{k}, t); B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle = \\ = -i\Theta(t) \operatorname{Tr}\{\rho_0 [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, 0)]\}; \tag{48.2}$$

les opérateurs excitoniques vérifient l'équation

$$i\hbar \frac{dB(\mathbf{k}, t)}{dt} = [B(\mathbf{k}, t), H]. \tag{48.2a}$$

L'énergie des excitons est notablement supérieure à l'énergie d'agitation thermique du réseau cristallin. La moyenne, dans (48.2),

peut donc être prise sur les états de phonons sans excitons, c'est-à-dire que l'on peut utiliser « l'approximation de la température excitonique nulle » [317]

$$\langle\langle [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, 0)]\rangle\rangle = -i\Theta(t)\,\overline{\langle 0 \mid [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \mid 0\rangle}, \qquad (48.3)$$

où $|\,0\,\rangle$ est l'état du cristal sans excitons. Le trait horizontal indique que la moyenne est prise sur les états phononiques à la température T.

Pour calculer la fonction de Green (48.2), utilisons la méthode développée par Bogolioubov et Tiablikov [313].

Dans un système décrit par l'hamiltonien (48.1), les opérateurs excitoniques et phononiques vérifient les équations

$$i\frac{dB(\mathbf{k}, t)}{dt} = \omega(\mathbf{k})\,B(\mathbf{k}) + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{s,\,\mathbf{q}} F_s^+(\mathbf{k}, \mathbf{q})\,B(\mathbf{k}+\mathbf{q}, t)\,\varphi_{s\mathbf{q}}^+(t),$$

$$i\frac{db_{s\mathbf{q}}}{dt} = \Omega_s(\mathbf{q})\,b_{s\mathbf{q}} + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} F_s(\mathbf{k}, -\mathbf{q})\,B^+(\mathbf{k}-\mathbf{q}, t)\,B(\mathbf{k}, t). \qquad (48.4)$$

Dérivant (48.2) par rapport à t, compte tenu de l'équation (48.4) et de l'égalité

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = \delta(t), \quad [B(\mathbf{k}, 0), B^+(\mathbf{k}, 0)] = 1,$$

nous obtenons l'équation suivante:

$$i\frac{dG(\mathbf{k}, t)}{dt} = \delta(t) + \omega(\mathbf{k})\,G(\mathbf{k}, t) + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_{s,\,\mathbf{q}} F_s^+(\mathbf{k}, \mathbf{q})\,(P_1 + P_2), \qquad (48.5)$$

où

$$P_1(t) \equiv \langle\langle [B(\mathbf{k}+\mathbf{q}, t)\,b_{s\mathbf{q}}^+(t);\ B^+(\mathbf{k}, 0)]\rangle\rangle,$$
$$P_2(t) \equiv \langle\langle [B(\mathbf{k}+\mathbf{q}, t)\,b_{s,-\mathbf{q}}(t);\ B^+(\mathbf{k}, 0)]\rangle\rangle$$

sont de nouvelles fonctions de Green d'ordre plus élevé. Dérivons $P_1(t)$ et $P_2(t)$ par rapport au temps. Si l'on néglige les petits termes en $q = 0$, compte tenu de (48.4) nous obtenons deux équations

$$i\frac{dP_1(t)}{dt} = [\omega(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})]\,P_1(t) +$$
$$+ \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\Big[\sum_{s_1,\,\mathbf{q}_1} F_{s_1}^+(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{q}_1)\,\Phi_1(t) - \sum_{\mathbf{k}_1} F_s(\mathbf{k}_1, \mathbf{q})\,\Phi_3(t)\Big], \qquad (48.6)$$

$$i\frac{dP_2(t)}{dt} = [\omega(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})]\,P_2(t) +$$
$$+ \frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\Big[\sum_{s_1,\,\mathbf{q}_1} F_{s_1}^+(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{q}_1)\,\Phi_2(t) + \sum_{\mathbf{k}_1} F_s(\mathbf{k}_1, \mathbf{q})\,\Phi_3(t)\Big], \qquad (48.6a)$$

où

$$\Phi_1(t) \equiv \langle\langle [B(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}_1; t)\, \underline{\varphi^+_{s,\mathbf{q}_1}(t)\, b^+_{s\mathbf{q}}(t)};\ B^+(\mathbf{k}, 0)]\rangle\rangle,$$

$$\Phi_2(t) \equiv \langle\langle [B(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}_1; t)\, \underline{\varphi_{s,\mathbf{q}_1}(t)\, b_{s,-\mathbf{q}}(t)};\ B^+(\mathbf{k}, 0)]\rangle\rangle, \quad (48.7)$$

$$\Phi_3(t) \equiv \langle\langle [B(\mathbf{k}+\mathbf{q}; t)\, B^+(\mathbf{k}_1+\mathbf{q}; t)\, B(\mathbf{k}_1, t),\ B^+(\mathbf{k}, 0)]\rangle\rangle.$$

En différentiant les fonctions de Green (48.7) par rapport au temps, on obtient un nouveau système d'équations, contenant des fonctions de Green d'ordre supérieur. On peut ainsi de suite obtenir un système d'équations infini.

On se propose de limiter ce développement aux fonctions de Green $P_i(t)$. Pour cela, lors du calcul de (48.7), il suffit de remplacer les valeurs moyennes des produits des opérateurs par le produit des valeurs moyennes se rapportant à un même instant t (soulignées dans les équations (48.7)), puis de multiplier par la valeur moyenne des produits des opérateurs restants. Nous obtenons ainsi les expressions approchées

$$\Phi_1(t) \approx \delta_{ss_1}\delta_{\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}}(1+\bar{\nu}_{s\mathbf{q}})\, G(\mathbf{k}, t),$$

$$\Phi_2(t) \approx \delta_{ss_1}\delta_{\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}}\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} G(\mathbf{k}, t), \quad (48.8)$$

$$\Phi_3(t) \approx \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1} G(\mathbf{k}, t),$$

où

$$\nu_{s\mathbf{q}} = \{\exp[\beta\Omega_s(\mathbf{q})\hbar] - 1\}^{-1}, \quad \beta \equiv 1/kT. \quad (48.8a)$$

En substituant les expressions (48.8) dans (48.6) nous trouvons

$$i\frac{dP_1(t)}{dt} = [\omega(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \Omega_s(\mathbf{q})]\, P_1(t) + \frac{\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{\hbar\sqrt{N}} G(\mathbf{k}, t), \quad (48.9)$$

$$i\frac{dP_2(t)}{dt} = [\omega(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \Omega_s(\mathbf{q})]\, P_2(t) + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}} F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})(\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}+1) G(\mathbf{k}, t). \quad (48.10)$$

Les équations (48.5), (48.9) et (48.10) constituent un système fermé définissant la fonction $G(\mathbf{k}, t)$. On se propose de transformer ce système en passant dans la représentation énergétique

$$2\pi G(\mathbf{k}, t) = \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{k}, \tilde{\omega})\, e^{-i\tilde{\omega}t}\, d\omega,$$

$$2\pi P_i(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_i(\tilde{\omega})\, e^{-i\tilde{\omega}t}\, d\omega, \quad i = 1, 2, \quad (48.11)$$

$$2\pi\delta(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\tilde{\omega}t}\, d\omega,$$

$$\tilde{\omega} = \omega + i\eta. \quad (48.11a)$$

Le petit paramètre η figurant dans (48.11a) représente formellement les processus de relaxation longitudinale des excitons.

Eliminant P_i (ω) $(i = 1, 2)$, nous trouvons l'équation

$$\hbar [\tilde{\omega} - \omega (\mathbf{k}) - M (\mathbf{k}, \tilde{\omega})] G (\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = 1, \tag{48.12}$$

où

$$M (\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \\ = \frac{1}{N\hbar^2} \sum_{s, \mathbf{q}} | F_s (\mathbf{k}, \mathbf{q}) |^2 \left[\frac{1 + \bar{\nu}_{s\mathbf{q}}}{\tilde{\omega} - \omega (\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \Omega_s (\mathbf{q})} + \frac{\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}}{\tilde{\omega} - \omega (\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \Omega_s (\mathbf{q})} \right] \tag{48.12a}$$

est l'opérateur-masse des excitons au deuxième ordre de la théorie des perturbations.

Séparons la partie réelle et la partie imaginaire

$$M (\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \Delta (\mathbf{k}, \tilde{\omega}) - i\gamma (\mathbf{k}, \omega). \tag{48.13}$$

Lorsque le paramètre η est petit, on peut utiliser l'identité $1/(x + i\eta) = \mathcal{P}/x - i\pi\delta (x)$. Alors

$$\Delta (\mathbf{k}, \omega) = \\ = \frac{\mathcal{P}}{N\hbar^2} \sum_{s, \mathbf{q}} | F_s (\mathbf{k}, \mathbf{q}) |^2 \left[\frac{1 + \bar{\nu}_{s\mathbf{q}}}{\omega - \omega (\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \Omega_s (\mathbf{q})} + \frac{\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}}{\omega - \omega (\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \Omega_s (\mathbf{q})} \right] \tag{48.14}$$

caractérise le déplacement de la bande excitonique;

$$\gamma (\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{N\hbar^2} \sum_{s, \mathbf{q}} | F_s (\mathbf{k}, \mathbf{q}) |^2 \{ (\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} + 1) \delta [\omega - \omega (\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \Omega_s (\mathbf{q})] + \\ + \bar{\nu}_{s\mathbf{q}} \delta [\omega - \omega (\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \Omega_s (\mathbf{q})] \} \tag{48.15}$$

caractérise l'élargissement des niveaux excitoniques. Cet élargissement est dû aux interactions exciton-phonon, qui conduisent à des transitions entre sous-niveaux excitoniques d'une même bande (relaxation transversale).

Ainsi, la fonction de Green des excitons, conformément à (48.12) et (48.13), devien'

$$\hbar G (\mathbf{k}, \omega) = \{\omega - \omega (\mathbf{k}) - \Delta (\mathbf{k}, \omega) + i [\gamma (\mathbf{k}, \omega) + \eta]\}^{-1}. \tag{48.16}$$

Ici le paramètre η tient compte de la relaxation longitudinale correspondant à la reconversion non radiative de toute l'énergie de l'exciton en chaleur.

Substituant (48.16) dans l'expression (46.27), nous obtenons la forme explicite des composantes (le long des axes principaux) du

tenseur de la permittivité due à une bande d'états excitoniques

$$\varepsilon_{xx}(\mathbf{k}, \omega) = 1 - \frac{f_{xj}^2}{[\omega + i\Gamma(\omega, \mathbf{k})]^2 - \omega_{rés}^2(\mathbf{k})}, \qquad (48.17)$$

où

$$\Gamma(\omega, \mathbf{k}) \equiv \gamma(\mathbf{k}, \omega) + \eta, \quad \Omega_p^2 \equiv 4\pi e^2/mv, \qquad (48.17a)$$

$$f_{xj}^2 \equiv \Omega_p^2 F_x, \quad F_x \equiv 2\omega_f m d_x^2/\hbar e^2, \qquad (48.17b)$$

F_x est la force d'oscillateur de la transition pour la polarisation parallèle à x; Ω_p^2 est le carré de la *fréquence de plasma*;

$$\omega_{rés}(\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}) + \Delta(\mathbf{k}, \omega) \qquad (48.17c)$$

est la fréquence excitonique renormalisée à cause des interactions avec les phonons. Les fonctions $\Delta(\mathbf{k}, \omega)$ et $\gamma(\mathbf{k}, \omega)$ ont été calculées [318] pour un modèle simple de cristal tridimensionnel. Il est essentiel que ces deux quantités dépendent de la température. Au zéro absolu et pour une bande excitonique de masse effective positive, la grandeur $\gamma(\mathbf{k}, \omega)$ n'est différente de zéro (au voisinage du point $\mathbf{k} = 0$) que pour les valeurs de ω supérieures à $\omega(0)$, valeurs correspondant au minimum de la bande excitonique. Les variations qualitatives de $\gamma(0, \omega)$ lorsque la température augmente sont représentées sur la figure 61.

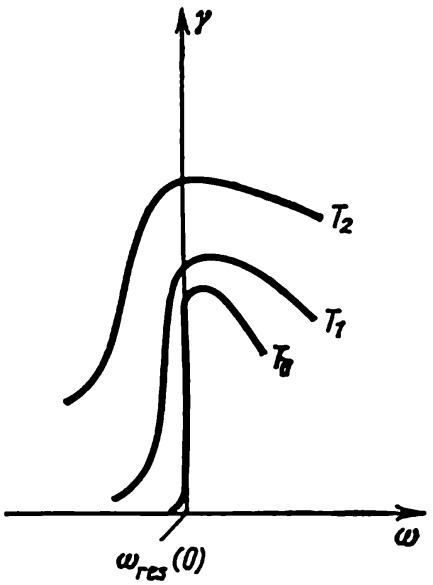


Fig. 61. Variation de γ en fonction de la fréquence pour différentes températures $T_0 < T_1 < T_2$.

La partie imaginaire de la permittivité détermine l'absorption de lumière vraie pour $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$, où $\mathbf{Q}$ est le vecteur d'onde de l'onde lumineuse. Comme $Qa \ll 1$, dans l'expression (48.17) on peut poser $\mathbf{k} \approx 0$. Alors

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{xx}(0, \omega) = \frac{2\omega\Gamma(0, \omega) f_x^2}{[\omega^2 - \omega_{rés}^2(0)]^2 + 4\omega^2\Gamma^2(0, \omega)}.$$

En utilisant les valeurs (48.17a) et (48.17b), on obtient pour $\omega \sim \omega_f \sim \omega_{rés}$

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{xx}(0, \omega) = \frac{4\pi^2 d_x^2}{\hbar v} S(\omega), \qquad (48.18)$$

où l'expression

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(0, \omega)}{[\omega - \omega(0) - \Delta(0, \omega)]^2 + \Gamma^2(0, \omega)} \qquad (48.19)$$

est appelée *fonction de forme des raies d'absorption*. Si $\Gamma(0, \omega)$ et $\Delta(0, \omega)$ ne dépendent pas de la fréquence, la fonction (48.19) est dite

lorentzienne, et on a

$$\int S(\omega)\, d\omega = 1. \tag{48.20}$$

Dans le cas général $\Gamma(0, \omega) = \gamma(0, \omega) + \eta$, où η est l'inverse du temps de relaxation longitudinale. Les valeurs $\gamma(0, \omega)$ et $\Delta(0, \omega)$ sont données dans l'approximation monophononique par les expressions (48.14) et (48.15). Elles dépendent de la fréquence et de la température.

48.1. Transitions indirectes par interactions exciton-photon. La bande d'absorption étudiée au paragraphe précédent correspondait à des transitions directes. Dans les transitions directes, le déplacement de la fréquence de résonance et l'élargissement de la bande sont dus à une modification (liée à l'interaction exciton-phonon) de la loi de dispersion des excitons et à leur durée de vie. L'absorption de la lumière peut résulter non seulement de transitions directes, mais aussi de transitions indirectes, lorsque la création d'un exciton s'accompagne de l'émission d'un ou plusieurs phonons.

Etudions ces transitions pour des cristaux à une molécule par maille élémentaire pour une liaison exciton-phonon faible et en négligeant les processus à plusieurs phonons. Dans la représentation par sites, l'opérateur d'interaction des photons avec les molécules du cristal s'écrit

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{n}} (\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}})\, \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}) + \frac{e^2 S}{2mc^2} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_{\mathbf{n}}), \tag{48.21}$$

où m, e sont la masse et la charge de l'électron ; c est la vitesse de la lumière ; S le nombre d'électrons actifs par molécule ; $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}$ la résultante des impulsions de ces électrons ; $\mathbf{r}_{\mathbf{n}} = \mathbf{n} + \mathbf{R}_{\mathbf{n}}$ est le vecteur indiquant la position du centre de gravité de la molécule $\mathbf{n}$, $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$ le déplacement translationnel de la molécule par rapport au nœud $\mathbf{n}$;

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}}) = \sum_{\mathbf{Q}, \alpha}{}' \sqrt{\frac{2\pi c}{V |\mathbf{Q}|}}\, \mathbf{e}_{\mathbf{Q}\alpha} \gamma_{\mathbf{Q}\alpha} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\mathbf{n}}) \tag{48.22}$$

est l'opérateur potentiel vecteur de l'onde électromagnétique transversale dans le volume V du cristal, $\mathbf{e}_{\mathbf{Q}\alpha}$ le vecteur unitaire de polarisation du photon de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ ($\alpha = 1, 2$). L'opérateur

$$\gamma_{\mathbf{Q}\alpha} = a_{\mathbf{Q}\alpha} + a^+_{-\mathbf{Q}, \alpha} \tag{48.23}$$

s'exprime en fonction des opérateurs de création $a^+_{\mathbf{Q}\alpha}$ et d'annihilation $a_{\mathbf{Q}\alpha}$ des photons. Dans la représentation des nombres d'occupation $(B^+_{\mathbf{n}f}, B_{\mathbf{n}f})$ pour une excitation électronique dipolaire autorisée de fréquence ω_f sur la molécule $\mathbf{n}$, l'opérateur impulsion $\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}}$ des élec-

trons s'écrit

$$\hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{n}} = \frac{im}{e} \omega_f \mathbf{d}_f (B^+_{\mathbf{n}f} - B_{\mathbf{n}f}), \tag{48.24}$$

où $\mathbf{d}_f$ est le moment dipolaire de la transition quantique dans l'état excité f de la molécule.

Si a est la constante du réseau, lorsque $aQ \ll 1$, on peut écrire

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\mathbf{n}}) = \mathbf{A}(\mathbf{n}) + i(\mathbf{Q}\mathbf{R}_{\mathbf{n}})\,\mathbf{A}(\mathbf{n}) + \ldots \tag{48.25}$$

Dans les cristaux isotropes, le deuxième terme de cette expression (48.25) répond aux transitions indirectes. Ces transitions ont d'abord été étudiées par Demidenko [319] dans l'approximation de la masse excitonique effective. Par rapport aux transitions directes dipolaires autorisées correspondant au premier terme de (48.25), leur rôle est extrêmement petit, puisque $QR_{\mathbf{n}} < 10^{-3}$.

Mais dans les cristaux moléculaires anisotropes, en plus des déplacements translationnels des molécules (vibrations acoustiques) on peut avoir des rotations moléculaires — librations (vibrations optiques). Comme le moment dipolaire d'une molécule anisotrope est bien défini par rapport aux axes de cette molécule, en utilisant seulement le premier terme de (48.25) et l'expression (48.22) on peut écrire le produit scalaire $(\mathbf{d}_f\,\mathbf{A}(\mathbf{n}))$ sous la forme (voir [320])

$$(\mathbf{d}_f \mathbf{A}(\mathbf{n})) =$$

$$= \sum_{\mathbf{Q}\alpha} \sqrt{\frac{2\pi c d_f^2}{V|\mathbf{Q}|}}\, \gamma_{\mathbf{Q}\alpha} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{n}} \left[\cos\varphi^f_{\mathbf{n}\alpha} + \sin\varphi^f_{\mathbf{n}\alpha} \sum_{s=1}^{3} \left(\frac{\partial\varphi^f_{\mathbf{n}\alpha}}{\partial\chi_{\mathbf{n}s}}\right)_0 \hat{\chi}_{\mathbf{n}s} + \ldots\right]. \tag{48.26}$$

où $\varphi^f_{\mathbf{n}\alpha}$ sont les valeurs à l'équilibre des angles entre le moment dipolaire de transition $\mathbf{d}_f$ de la molécule $\mathbf{n}$ et le vecteur de polarisation $\mathbf{e}_{\mathbf{Q}\alpha}$ du photon;

$$\chi_{\mathbf{n}s} \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{q}s} (b_{\mathbf{q}s} + b_{-\mathbf{q},s})\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} \tag{48.27}$$

est l'opérateur déplacement angulaire de la molécule $\mathbf{n}$ par rapport à la position d'équilibre; $b_{\mathbf{q}s}$ et $b^+_{\mathbf{q}s}$ sont les opérateurs d'annihilation et de création de phonons optiques de la branche s;

$$\zeta_{\mathbf{q}s} \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2I_s\Omega_s(\mathbf{q})}} \tag{48.27a}$$

($\zeta^2_{\mathbf{q}s}$ est la valeur moyenne du carré de l'amplitude des librations de zéro de la molécule de moment d'inertie I_s et de fréquence $\Omega_s(\mathbf{q})$).

Substituant (48.24), (48.26) et (48.27) dans (48.21) et se limitant aux termes linéaires par rapport aux opérateurs des phonons et des

photons, on obtient après transformation canonique (voir [320])

$$B_{nf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_f(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{kn}),$$

$$H_{\text{int}} = H_{\text{int}}^{(0)} + H_{\text{int}}^{(1)}, \tag{48.28}$$

où

$$H_{\text{int}}^{(0)} = \sum_{\mathbf{Q},\,\alpha,\,f} D(\mathbf{Q}, \alpha, f)\, \gamma_{\mathbf{Q}\alpha} [B_f^{\dagger}(\mathbf{Q}) - B_f(-\mathbf{Q})] \tag{48.29}$$

est l'opérateur d'interaction des photons et des excitons, décrivant les transitions directes;

$$D(\mathbf{Q}, \alpha, f) = -i\omega_f \sqrt{\frac{2\pi d_f^2}{vc\,|\mathbf{Q}|}} \cos\varphi_{n\alpha}, \quad v = V/N, \tag{48.30}$$

$$H_{\text{int}}^{(0)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q},\,\alpha,\,f} \sum_{s,\,\mathbf{q}} D_{s\mathbf{q}}(\mathbf{Q}, \alpha, f)\, \gamma_{\mathbf{Q}\alpha} \times$$

$$\times [B_f^{\dagger}(\mathbf{Q}-\mathbf{q}) - B_f(\mathbf{q}-\mathbf{Q})] (b_{-\mathbf{q},\,s} + b_{\mathbf{q},\,s}^{+}) \tag{48.31}$$

est l'opérateur décrivant les processus indirects monophononiques;

$$D_{s\mathbf{q}}(\mathbf{Q}, \alpha, f) \equiv -i\omega_f \sqrt{\frac{2\pi d_f^2}{vc\,|\mathbf{Q}|}} \left(\frac{\partial \varphi_{n\alpha}^{f}}{\partial \chi_{ns}}\right)_0 \zeta_{\mathbf{q}s} \sin\varphi_{n\alpha}. \tag{48.32}$$

Un opérateur de ce type (48.31) a été étudié par l'auteur dans l'approximation quasi classique, pour des cristaux unidimensionnels [321].

Les expressions (48.31) et (48.32) montrent que la probabilité d'une transition directe est maximale lorsque le vecteur polarisation du photon $\mathbf{e}_{\mathbf{Q}\alpha}$ est parallèle au moment dipolaire de transition quantique de la molécule ($\varphi_{n\alpha} = 0$). Au contraire, les transitions indirectes ont une probabilité maximale lorsque le vecteur polarisation du photon est perpendiculaire à $\mathbf{d}_f$. Le rapport entre la probabilité totale de transition indirecte et la probabilité de transition directe à basse température est proportionnel à $\zeta_{\mathbf{q}s}^2$, c'est-à-dire au carré de l'amplitude de libration de zéro des molécules anisotropes constituant le cristal. Ce rapport augmente avec la température à peu près de la même manière que le carré de l'amplitude des oscillations de rotation de la molécule.

Pour les transitions indirectes, le photon se transforme simultanément en une paire de particules, un exciton et un phonon. La transition vérifie les lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}, \quad \omega_{\mathbf{Q}} = \omega(\mathbf{k}) \pm \Omega_s(\mathbf{q}), \quad \omega_{\mathbf{Q}} \equiv cQ.$$

Dans une transition indirecte, tous les sous-niveaux de la bande excitonique jouent un rôle actif lors de l'absorption de la lumière.

C'est pourquoi, même à très basse température, la largeur de la bande d'absorption est comparable à la largeur de la bande excitonique.

Pour une transition directe, l'interaction exciton-phonon ne modifie pas les propriétés de polarisation de l'absorption. Cette interaction apparaît comme une diffusion inélastique des excitons sur les phonons. Cette diffusion conduit à un déplacement des sous-niveaux excitoniques et à une durée de vie finie des états excitoniques caractérisés par une valeur déterminée **k** du vecteur d'onde. Les processus de diffusion inélastique des excitons sur les phonons apparaissent aussi pour des transitions indirectes. Mais dans ce cas, la largeur de la bande d'absorption est surtout due à l'« ouverture » de la bande excitonique, et non à la durée de vie des excitons.

Calculons la permittivité d'un modèle cristallin à une molécule par maille élémentaire, et de forme parallélépipédique de base **a**, **b**, **c**. Nous ne tiendrons compte que d'un seul état moléculaire excité, c'est pourquoi nous omettrons l'indice f. Supposons que le moment dipolaire électrique de transition **d** soit dirigé parallèlement à **b** dans l'état d'équilibre. Si **Q** est parallèle à **c**, les composantes du tenseur de permittivité transversale, au zéro absolu, seront conformément à (46.49)

$$\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega, \mathbf{Q}) = \frac{\mathbf{Q}^2 c^2}{\omega^2} + \frac{2c\,|\,\mathbf{Q}\,|}{\omega^2 G_{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}, \omega)}, \quad \alpha = a, b, \tag{48.33}$$

où $G_{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}, \omega)$ est la transformée de Fourier (46.46) de la fonction de Green des photons transversaux, définie par l'expression

$$G_{\alpha\alpha}(\mathbf{Q}, t) = -i\Theta(t)\langle 0 \,|\, [\gamma_{\mathbf{Q}\alpha}(t), \gamma^+_{\mathbf{Q}\alpha}(0)] \,|\, 0\rangle, \tag{48.34}$$

$\Theta(t)$ est la fonction échelon, égale à zéro pour $t < 0$ et à l'unité pour $t \geqslant 0$,

$$\gamma_{\mathbf{Q}\alpha}(t) = e^{iHt}\gamma_{\mathbf{Q}\alpha}e^{-iHt}$$

est l'expression de l'opérateur (48.23) dans la représentation d'Heisenberg *),

$$H = \sum_{\mathbf{Q},\,\alpha} \omega_{\mathbf{Q}} a^+_{\mathbf{Q}\alpha} a_{\mathbf{Q}\alpha} + \sum_{s,\,\mathbf{q}} \Omega_{s\mathbf{q}} b^*_{s\mathbf{q}} b_{s\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) + H_{\text{int}}, \tag{48.35}$$

H_{int} est défini par l'expression (48.28). Il ne contient pas de terme caractérisant la diffusion inélastique des excitons sur les phonons.

Pour des photons dont le vecteur polarisation est dirigé le long de l'axe **b**, l'opérateur H_{int} se réduit à (48.29) avec

$$D(\mathbf{Q}, \alpha) = D_0 \equiv -i\omega_f \sqrt{\frac{2\pi \mathbf{d}_f^2}{vc\,|\,\mathbf{Q}\,|}}.$$

*) Ici et dans ce qui suit nous utilisons un système d'unités dans lequel $\hbar = 1$.

Utilisant les relations (48.34) et (48.33) nous obtenons la composante de la permittivité

$$\varepsilon_{bb}(\mathbf{Q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi\omega_T^2 d^2}{v\omega^2 [\omega - E(\mathbf{Q}) + i\eta]},$$

correspondant à l'absorption résonante d'énergie $E(\mathbf{Q})$.

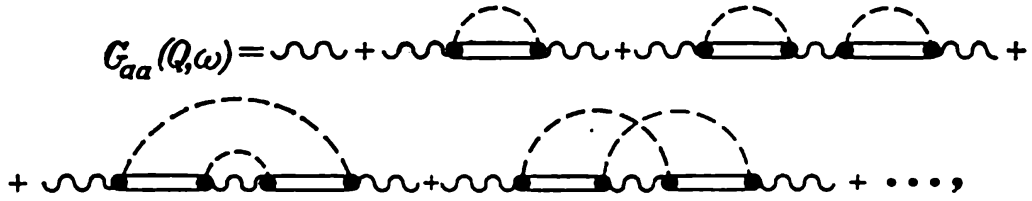
Pour des photons de polarisation parallèle à **a**, l'opérateur d'interaction H_{int} devient

$$H_{\text{int}}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \Gamma_1(\mathbf{q}) D_0 \gamma_{\mathbf{Q}\alpha} [B^+(\mathbf{Q}-\mathbf{q}) - B(\mathbf{q}-\mathbf{Q})] (b_{-\mathbf{q},1} + b^+_{\mathbf{q},1}), \tag{48.36}$$

où l'indice 1 indique la libration autour de l'axe **c**;

$$\Gamma_1(\mathbf{q}) \equiv \zeta_1(\mathbf{q}) \left(\frac{\partial \varphi_{n1}}{\partial \chi_{n1}}\right)_0. \tag{48.37}$$

Les composantes de la transformée de Fourier $G_{aa}(\mathbf{Q}, \omega)$ de la fonction de Green (48.34) (pour $\alpha = a$) sont déterminées par une série infinie de termes. Ces termes peuvent être représentés par les diagrammes de Feynman suivants:



où les différentes lignes seront représentées par les expressions:

$$\sim\sim\sim = G_0(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{2c\,|\,\mathbf{Q}\,|}{\omega^2 - \mathbf{Q}^2c^2 + i\eta}$$

qui est la transformée de Fourier de la fonction de Green d'un photon libre,

$$\supset\!\subset = G_{\text{ex}}(\mathbf{Q}, \omega) = [\omega - E(\mathbf{Q}) + i\eta]^{-1}$$

qui est la transformée de Fourier de la fonction de Green d'un exciton libre,

$$- - - - = \Delta_0(\mathbf{q}, \omega) = 2\Omega_{\mathbf{q}} [\omega^2 - \Omega^2(\mathbf{q}) + i\eta]^{-1}$$

la transformée de Fourier de la fonction de Green d'un phonon libre. Le nœud ● correspond à la fonction $\frac{1}{\sqrt{N}}\Gamma_1(\mathbf{q})\, D_0$. Les contributions

de toutes les lignes et de tous les nœuds de chaque diagramme doivent être multipliées et sommées sur toutes les valeurs des vecteurs d'onde des photons, des excitons et des phonons. Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde seuls les photons de vecteurs d'onde $Q \approx 0$ entrent en jeu. On peut alors négliger la sommation sur Q [320]

$$G_{aa}^{-1} = \frac{\omega^2 - Q^2c^2}{2c \mid q \mid} - \frac{1}{N} \sum_q \frac{\Gamma_1^2(q) \mid D_0 \mid^2}{\omega - E(Q-q) - \Omega(q) + i\eta} \qquad (48.38)$$

En substituant (48.38) dans (48.33), pour $\alpha = a$, nous trouvons la composante du tenseur de permittivité du cristal

$$\varepsilon_{aa}(Q, \omega) = 1 - \frac{1}{vN} \sum_q' \frac{4\pi d_f^2 \omega_f^2 \Gamma_1^2(q)}{\omega^2 [\omega - E(Q-q) - \Omega(q) + i\eta]}. \qquad (48.39)$$

correspondant à l'absorption à large bande d'une lumière polarisée parallèlement à a.

Le rapport des intensités intégrées de l'absorption à bande large et de l'absorption résonante $\mathrm{Im}\, \varepsilon_{aa}(Q, \omega)/\mathrm{Im}\, \varepsilon_{bb}(Q, \omega)$ est égal à $\langle \Gamma_1^2(q) \rangle$.

Pour calculer explicitement les parties réelle est imaginaire de (48.39), il faut connaître la structure des bandes $E(k)$ et $\Omega(q)$. Ces expressions ont été obtenues dans [320] pour un modèle cristallin simple.

§ 49. Permittivité pour une interaction exciton-phonon forte

Pour une interaction exciton-phonon «forte» (c'est-à-dire lorsque l'inégalité (47.20) est satisfaite), l'hamiltonien (47.12) prend la forme

$$H = H_{ex} + H_{vib}^{\sim} + H_{int}^{(2)}. \qquad (49.1)$$

L'opérateur d'interaction $H_{int}^{(2)}$, conformément à (47.16), ne dépend pas des vecteurs d'onde excitoniques, mais dépend seulement du nombre des excitons

$$\hat{n} = \sum_k B_k^+ B_k. \qquad (49.2)$$

On peut donc former un nouvel opérateur phononique

$$\tilde{H}_{vib}^{\sim} = H_{vib}^{\sim} + H_{int}^{(2)} = \sum_{s,q} \hbar\Omega_s(q) \{b_{sq}^+ b_{sq} + \hat{n}\Lambda(sq)[b_{sq} + b_{s,-q}^+]\}, \qquad (49.3)$$

où

$$\Lambda(sq) = \Lambda^*(s, -q) = \frac{\chi_s(q)}{\hbar\Omega_s(q)\sqrt{N}}. \qquad (49.4)$$

Par la suite nous étudierons seulement les états du cristal, dans lesquels les valeurs propres de l'opérateur $\hat{n}$ sont zéro ou un. Par conséquent $\hat{n} = \hat{n}^2$.

Pour réduire l'opérateur $\tilde{H}_{\text{vib}}$ à une forme diagonale, il convient de passer des opérateurs b_{sq} et $B(\mathbf{k})$ aux nouveaux opérateurs β_{sq} et $A(\mathbf{k})$ en utilisant la transformation unitaire définie par l'opérateur

$$S = \exp\{\hat{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} A^+(\mathbf{k}) A(\mathbf{k})\}, \tag{49.5}$$

où

$$\hat{\sigma} = -\hat{\sigma}^+ \equiv \sum_{s,\,\mathbf{q}} \{\Lambda^*(s\mathbf{q}) \beta^+_{s\mathbf{q}} - \Lambda(s\mathbf{q}) \beta_{s\mathbf{q}}\}. \tag{49.6}$$

Nous trouvons ainsi

$$b_{s\mathbf{q}} = S\beta_{s\mathbf{q}}S^+ = \beta_{s\mathbf{q}} - \Lambda^*(s\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} A^+(\mathbf{k}) A(\mathbf{k}), \tag{49.7}$$

$$B(\mathbf{k}) = SA(\mathbf{k}) S^+ = \exp(-\hat{\sigma}) A(\mathbf{k}), \tag{49.8}$$

$$\tilde{H}_{\text{ex}} = \hbar \sum_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) A^+(\mathbf{k}) A(\mathbf{k}), \tag{49.9}$$

$$\tilde{H}_{\text{vib}} = \sum_{s,\,\mathbf{q}} \hbar\Omega_s(\mathbf{q}) \{\beta^+_{s\mathbf{q}}\beta_{s\mathbf{q}} - \hat{n} \mid \Lambda(s, \mathbf{q}) \mid^2\}, \tag{49.10}$$

compte tenu de ce que $\hat{n} = \sum_{\mathbf{k}} B^+(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} A^+(\mathbf{k}) A(\mathbf{k})$ et $\hat{n} = \hat{n}^2 = 0, 1$. Donc l'opérateur énergie d'excitation du cristal devient

$$\hat{H} \equiv \tilde{H}_{\text{vib}} + \tilde{H}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}} \mathscr{E}(\mathbf{k}) A^+(\mathbf{k}) A(\mathbf{k}) + \sum_{s,\,\mathbf{q}} \hbar\Omega_s(\mathbf{q}) \beta^+_{s\mathbf{q}}\beta_{s\mathbf{q}}, \tag{49.11}$$

où

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}) = \sum_{s,\,\mathbf{q}} \mid \Lambda(s, \mathbf{q}) \mid^2 \Omega_s(\mathbf{q}) \tag{49.12}$$

est l'énergie de nouvelles excitations élémentaires du cristal créées par l'opérateur $A^+(\mathbf{k})$. Cette énergie inclut l'énergie des excitons $\hbar\omega(\mathbf{k})$ correspondant aux excitations intramoléculaires et l'énergie de déformation du réseau.

Les opérateurs $\beta^+_{s\mathbf{q}}$ créent de nouveaux phonons dans le réseau déformé. Ils correspondent à des oscillations moléculaires autour de nouvelles positions d'équilibre. Pour calculer l'expression du déplacement des molécules dans ces nouveaux états d'équilibre, il convient de remplacer dans l'opérateur déplacement (47.9) les anciens opérateurs par les opérateurs des nouveaux phonons, en utilisant l'expression (49.7), et de ne garder que la partie ne contenant pas $\beta_{s\mathbf{q}}$. Nous obtenons alors

$$\Delta R^j_{\mathbf{n}} = -\hat{n} \sum_{s,\,\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2I_j N\Omega_s(\mathbf{q})}}\, e^j_s(\mathbf{q}) [\Lambda(s, \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}} + \text{c. c.}]. \tag{49.13}$$

D'après (46.27), la permittivité d'un cristal optiquement isotrope s'exprime en fonction de la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée des excitons $G(\mathbf{k}, \widetilde{\omega})$

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \widetilde{\omega}) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi\omega_f d^2}{v\omega} G(\mathbf{k}, \widetilde{\omega}), \tag{49.14}$$

où

$$\widetilde{\omega} = \omega + i\eta.$$

$$G(\mathbf{k}, \widetilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar}\int e^{i\widetilde{\omega}t} \langle\langle [B(\mathbf{k}, t), B^+(\mathbf{k}, 0)] \rangle\rangle\, dt.$$

En utilisant (49.8) et (49.11) nous trouvons

$$B(\mathbf{k}, t) = e^{-\sigma(t)} A(\mathbf{k}, 0) \exp(-\mathscr{E}(\mathbf{k})\, t/\hbar), \tag{49.15}$$

ici

$$\hat{\sigma}(t) = \sum_{s,\,\mathbf{q}} [\hbar\Omega_s(\mathbf{q})]^{-1} [\chi_s^*(\mathbf{q})\, e^{i\Omega_s(\mathbf{q})t}\beta_{s\mathbf{q}}^+ - \chi_s(\mathbf{q})\, e^{-i\Omega_s(\mathbf{q})t}\beta_{s\mathbf{q}}]. \tag{49.16}$$

Par conséquent la fonction de Green retardée des excitons est

$$G(\mathbf{k}, t) = -i\Theta(t)\, \overline{[e^{\hat{\sigma}(t)} e^{\hat{\sigma}(0)}]} \exp[-i\mathscr{E}(\mathbf{k})\, t/\hbar], \tag{49.17}$$

où le trait indique que l'on prend la moyenne sur les états vibratoires à la température T. Compte tenu de (49.16) on peut écrire

$$\overline{[e^{\hat{\sigma}(t)} e^{\hat{\sigma}(0)}]} = \prod_{s,\,\mathbf{q}} \overline{M_{s\mathbf{q}}} \equiv \exp g(t), \tag{49.18}$$

où

$$M_{s\mathbf{q}} = \exp[\alpha_{s\mathbf{q}}^*(t)\, \beta_{s\mathbf{q}}^+ - \alpha_{s\mathbf{q}}(t)\, \beta_{s\mathbf{q}}] \exp[\alpha_{s\mathbf{q}}(0)\, \beta_{s\mathbf{q}} - \alpha_{s\mathbf{q}}^*(0)\, \beta_{s\mathbf{q}}^+], \tag{49.18a}$$

$$\alpha_{s\mathbf{q}}(t) \equiv -\frac{\chi_s(\mathbf{q})}{\hbar\Omega_s(\mathbf{q})} \exp(-i\Omega_s(\mathbf{q})\, t).$$

Utilisons l'identité opératorielle (voir (D. 12))

$$\exp(\alpha^* b_s^+ - \alpha b_s) \exp(\gamma b_s - \gamma^* b_s^+) =$$

$$= \exp[\alpha\gamma^*(\nu_s + 1) + \gamma\alpha^*\nu_s - (|\alpha|^2 + |\gamma|^2)(\nu_s + 1/2)],$$

nous obtenons

$$g(t) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{s,\,\mathbf{q}} \frac{|\chi_s(\mathbf{q})|^2}{\Omega_s^2(\mathbf{q})} [(\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} + 1)\, e^{-i\Omega_s(\mathbf{q})t} + \bar{\nu}_{s\mathbf{q}} e^{i\Omega_s(\mathbf{q})t} - (2\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} + 1)]. \tag{49.19}$$

Ainsi la transformée de Fourier de la fonction de Green (49.17), compte tenu de (49.18), est définie par l'intégrale

$$G(\mathbf{k}, \widetilde{\omega}) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^\infty \exp\left\{i\left[\omega - \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}) + i\eta\right]t + g(t)\right\} dt. \tag{49.20}$$

Le paramètre η tient compte formellement des processus de relaxation transversale, c'est-à-dire de la transformation de l'énergie excitonique en chaleur.

Il est commode de transformer (49.19) de la manière suivante:

$$g(t) = -g_0 + \sum_{s,\,\mathbf{q}} [a_{s\mathbf{q}} e^{-i\Omega_s(\mathbf{q})t} + c_{s\mathbf{q}} e^{i\Omega_s(\mathbf{q})t}], \tag{49.21}$$

où

$$a_{s\mathbf{q}} \equiv \frac{\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}+1}{\hbar^2\Omega_s^2(\mathbf{q})} |\chi_s(\mathbf{q})|^2, \quad c_{s\mathbf{q}} = \frac{\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}}{\hbar^2\Omega_s^2(\mathbf{q})} |\chi_s(\mathbf{q})|^2,$$
$$g_0 = \sum_{s,\,\mathbf{q}} (a_{s\mathbf{q}} + c_{s\mathbf{q}}). \tag{49.22}$$

(49.20) devient alors

$$G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = -\frac{i}{\hbar} e^{-g_0} \int_0^\infty \exp\left\{it\left[\omega - \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}) + i\eta\right]\right\} \sum_{n,\,m} I_{n,\,m}(t)\, dt,$$

où (49.23)

$$I_{n,\,m}(t) = \frac{1}{n!\,m!}\left(\sum_{s,\,\mathbf{q}} a_{s\mathbf{q}} e^{-i\Omega_s(\mathbf{q})t}\right)^n \left(\sum_{s,\,\mathbf{q}} c_{s\mathbf{q}} e^{i\Omega_s(\mathbf{q})t}\right)^m.$$

Ici n et m parcourent toutes les valeurs entières positives de zéro à l'infini.

Supposons que les excitons entrent en interaction seulement avec une branche optique de vibration de sorte que $\Omega_s(\mathbf{q}) \approx \Omega_0$. L'intégrale (49.23) est alors facile à calculer:

$$G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = e^{-g_0} \sum_{n,\,m} \frac{a^n c^m \left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}) + (n-m)\Omega_0 - \omega - i\eta\right]}{n!\,m!\,\hbar\left\{\left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}) + (n-m)\Omega_0 - \omega\right]^2 + \eta^2\right\}}, \tag{49.24}$$

où

$$a = \sum_{\mathbf{q}} \alpha_{0\mathbf{q}}, \qquad c = \sum_{\mathbf{q}} c_{0\mathbf{q}}.$$

Substituant (49.24) dans (49.14), nous pouvons calculer la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité. Dans ce cas, le spectre d'absorption est constitué de bandes équidistantes. Ces bandes sont situées à des distances égales à $(n - m)\,\Omega_0$ de la fréquence $\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{Q})$. Leurs intensités, relativement à cette première bande, sont égales à $a^n c^m / n! m!$.

L'excitation de la transition sans participation de phonons correspond à l'expression (49.24) dans laquelle $n = m = 0$, c'est-à-dire

$$G_0(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} e^{-g_0} \frac{\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \omega + i\eta}{\left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \omega\right]^2 + \eta^2}. \tag{49.25}$$

La fonction de Green (49.25) d'une excitation sans phonons dans un réseau cristallin déformé est différente de la fonction de Green (46.31) des excitons dans un cristal rigide parfait. D'abord la fréquence de résonance $\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})$ (49.12) est déplacée par rapport à $\omega(\mathbf{k})$ d'une valeur égale à $-\sum_{s,\mathbf{q}}|\Lambda(s\mathbf{q})|^2\,\Omega_s(\mathbf{q})$; ensuite la fonction (49.25) contient un facteur $\exp(-g_0)$, inférieur à l'unité même à très basse température. Le rôle de ce facteur augmente lorsque la température varie, puisque g_0 augmente lorsque la température croît.

A très basse température $c \approx 0$, et dans la somme sur m dans (49.24) on ne conserve que le terme en $m = 0$. Par conséquent

$$G_{T\approx 0}(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = e^{-g_0}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{a^n\left\{\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})-n\Omega_0-\omega-i\eta\right\}}{n!\,\hbar\left\{\left[\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})-n\Omega_0-\omega\right]^2+\eta^2\right\}}, \quad (49.26)$$

le n-ième terme de cette somme correspond à l'excitation simultanée d'un exciton et de n-ièmes phonons d'énergie $\hbar\Omega_0$. Lorsque $a < 1$, la contribution de chaque terme diminue lorsque n augmente. La transition sans phonon est alors la plus probable. Si $a > 1$, la transition la plus probable est la transition correspondant à l'excitation de a — 1 phonons. Lorsque la température augmente, a augmente et le rôle des processus multiphononiques devient plus important.

Lorsque l'exciton entre en interaction avec des phonons de diverses fréquences, on peut représenter la fonction (49.20) comme la somme de deux termes

$$G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = G_1(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) + G_2(\mathbf{k}, \tilde{\omega}), \quad (49.27)$$

où

$$G_1(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{\infty}\exp\left\{i\left[\omega-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})+i\eta\right]t+g(t)\right\}dt, \quad (49.28)$$

$$G_2'(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = -\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{t_0}\exp\left\{i\left[\omega-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})+i\eta\right]t+g_1^*(t)\right\}dt, \quad (49.29)$$

$$t_0 = \{\max\Omega_s(\mathbf{q})\}^{-1}. \quad (49.30)$$

Pour $t > t_0$ la fonction (49.21) peut être approximée par

$$g(t) \approx -g_0 = -\sum_{s,\mathbf{q}}\frac{2\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}+1}{\Omega_s^2(\mathbf{q})}|\chi_s(\mathbf{q})|^2. \quad (49.31)$$

Dans l'intervalle de fréquences $\left|\omega-\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})\right| \leqslant \frac{1}{t_0} = \max\Omega_s(\mathbf{q})$ $G_1'(\mathbf{k}, \omega)$ est donnée par

$$G_1(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = e^{-g_0}[\hbar\omega-\mathscr{E}(\mathbf{k})+i\eta\hbar]^{-1}. \quad (49.32)$$

Cette partie de la transformée de Fourier de la fonction de Green définit la partie imaginaire de la permittivité (49.14), ce qui correspond à la ligne spectrale étroite « sans phonons » de demi-largeur η dont le maximum, dans le domaine de fréquences $\omega = \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})$, est proportionnel à $\frac{1}{\eta}\exp(-g_0)$. Pour une liaison exciton-phonon forte, $\exp(-g_0) \ll 1$, et la contribution de $G_1(\mathbf{k}, \omega)$ à la permittivité est petite.

Pour $t < t_0$, la fonction (49.21) peut s'écrire

$$g(t) \approx itA + t^2B^2, \tag{49.33}$$

où

$$A = \sum_{s,\,\mathbf{q}} \frac{|\chi_s(\mathbf{q})|^2}{\hbar^2\Omega_s(\mathbf{q})}, \tag{49.34}$$

$$B^2 = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{s,\,\mathbf{q}} (\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} + 1/2)\,|\chi_s(\mathbf{q})|^2. \tag{49.35}$$

Substituant la valeur (49.35) dans l'intégrale (49.29), nous obtenons

$$G_2(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^{t_0} \exp\left\{it\left[\omega - \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}) - A\right] - t\eta + t^2B^2\right\} dt.$$

Si le paramètre B est assez grand, c'est-à-dire s'il satisfait aux inégalités

$$Bt_0 = \frac{B}{\max \Omega_s(\mathbf{q})} \gg 1 \quad \text{et} \quad B \gg \eta,$$

la limite supérieure d'intégration peut être étendue à l'infini. Nous obtenons alors (voir [322, 323])

$$G_2(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi B}\left(\frac{x}{B} - i\pi\right)\exp\left(-\frac{x^2}{4B^2}\right) & \text{pour } \frac{|x|}{B} \ll 1, \\ [\hbar(x + i\eta)]^{-1} & \text{pour } \frac{|x|}{B} \gg 1, \end{cases} \tag{49.36}$$

où

$$x \equiv \omega - A - \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}). \tag{49.37}$$

Substituant la valeur (49.36) pour $\frac{|x|}{B} \ll 1$ dans (49.14) nous trouvons les parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité dans le domaine de fréquences voisin de la résonance

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\mathbf{k}, \omega) &= \varepsilon_0 - \frac{xS}{2B^2}\exp\left(-\frac{x^2}{4B^2}\right), \\ \varepsilon''(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2B}S\exp\left(-\frac{x^2}{4B^2}\right), \quad S \equiv \frac{4\pi d^2\omega_f}{\hbar v\omega}. \end{aligned} \tag{49.38}$$

Par conséquent au voisinage de la fréquence de résonance, pour une valeur fixe de **k** égale au vecteur d'onde Q de la lumière, la dépendance en fréquence de la permittivité a la forme d'une « courbe de Gauss ». Le paramètre B détermine la « largeur » de la courbe. La fréquence de résonance est déplacée de la valeur A (49.34) par rapport à la fréquence de résonance $\frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k})$ des excitons n'interagissant pas avec les phonons.

Dans les régions éloignées de la résonance $\frac{|x|}{B} \gg 1$, et en accord avec (49.36) et (49.14) nous avons

$$\varepsilon'(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 - \frac{xS}{x^2+\eta^2}, \quad \varepsilon''(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\eta S}{x^2+\eta^2}.$$

Dans ce cas la dépendance de ε'' en fonction de la fréquence a la « forme lorentzienne ».

Comme l'hamiltonien (49.1) ne contient pas l'opérateur d'interaction $H^{(1)}_{\text{int}}$ (48.1c), déterminant les transitions entre des états à **k** différents (relaxation transversale), les états **k** sont indépendants. C'est pourquoi tous les résultats de ce paragraphe restent valables pour des états excités localisés (impuretés, etc.), à condition de remplacer dans les formules (49.12) et les formules suivantes l'énergie $\hbar\omega(\mathbf{k})$ des sous-niveaux de la bande excitonique par l'énergie E_f de l'excitation correspondante.

Dans la liaison forte, l'interaction principale est due à l'opérateur $H^{(2)}_{\text{int}}$. On peut tenir compte de l'opérateur $H^{(1)}_{\text{int}}$ caractérisant les corrélations entre sous-niveaux excitoniques, par la méthode des perturbations. Ces calculs ont été effectués dans [276, 318] en utilisant les fonctions de Green retardées et dans les travaux de Nitsovitch et Eremko par la méthode des fonctions de Green et Matsubara [324]. Les résultats du calcul montrent que, compte tenu de $H^{(1)}_{\text{int}}$, la bande d'absorption de la lumière se présente comme un ensemble de bandes séparées de forme quasi lorentzienne. La demi-largeur de ces bandes est donnée par la partie imaginaire de l'opérateur de masse du système exciton-phonon (48.13), et le maximum de la bande correspond à des valeurs de la fréquence, solutions des équations

$$\omega - \Delta(\mathbf{Q}, \omega + m\Omega_0) = \omega_0 + m\Omega_0,$$

où

$$\omega_0 \equiv \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{Q}).$$

En conclusion de ce paragraphe calculons, à l'aide de la formule (49.24), la forme du front de la bande d'absorption du côté des grandes longueurs d'onde. La théorie permettant de déterminer la forme du front de cette bande loin de la résonance a été développée dans

les travaux [325, 326] sur la base du modèle d'Einstein du cristal. On tient compte de toutes les transitions possibles depuis les sous-niveaux vibratoires de l'état fondamental jusqu'aux sous-niveaux vibratoires de l'état électronique excité, correspondant à la fréquence de la lumière absorbée $\omega < \omega_0 \equiv \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(Q)$.

Pour étudier le front côté basse fréquence d'absorption, après substitution de (49.24) dans (49.14), il convient d'écrire la partie imaginaire de la permittivité sous la forme

$$\varepsilon''(Q, \omega) = \frac{4\pi d^2}{v} e^{-g_0} \sum_p' \left(\frac{c}{a}\right)^{p/2} \Lambda(Q, \omega) J_p(2 \mid \overline{ac}), \quad (49.39)$$

où

$$p = m - n, \quad \Lambda \equiv \eta [(\omega_0 - p\Omega_0 - \omega)^2 + \eta^2]^{-1},$$

$$J_p(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} z\right)^{p+2m} [m!\,(p+m)!]^{-1}$$

est la fonction de Bessel de première espèce.

L'expression (49.39) montre que ce sont les processus liés à l'absorption de plusieurs phonons ($p \gg 1$) qui jouent un rôle déterminant dans l'absorption à de grandes longueurs d'onde $\left(\frac{\omega_0 - \omega}{\Omega_0} \gg 1\right)$. Sachant que

$$\frac{c}{a} = \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_0}{kT}\right), \quad 2\sqrt{ac} = 2a \exp\left(-\frac{\hbar\Omega_0}{2kT}\right),$$

puis utilisant le développement de la fonction de Bessel

$$J_p(z) \approx \frac{1}{2\pi p} \exp\left(-p \ln \frac{2p}{ez}\right), \quad p \gg 1,$$

(e est la base des logarithmes naturels), nous obtenons de (49.39) la formule empirique bien connue (formule d'Urbach) [327]

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{4\pi d^2}{v\eta} \sqrt{\frac{2\pi(\omega_0 - \omega)}{\Omega_0}}\, e^{-g_0} \exp\left(-\frac{\sigma\hbar[\omega_0 - \omega]}{kT}\right), \quad (49.40)$$

où

$$\omega_0 - \omega \gg \Omega_0, \quad \sigma = 1 + \frac{kT}{\hbar\Omega_0} \ln \frac{\omega_0 - \omega}{e\Omega_0 a}.$$

§ 50. Permittivité liée à l'excitation des états vibroniques du cristal moléculaire

Dans les paragraphes précédents nous avons étudié les états excités du cristal moléculaire, correspondant à une excitation intramoléculaire simple (en particulier, une excitation électronique).

Cependant en général les excitations intramoléculaires sont une combinaison complexe d'excitations électroniques et de vibrations intramoléculaires. Ces états intramoléculaires sont appelés excitations vibroniques.

Il convient d'étudier ce que deviennent ces états moléculaires vibroniques dans le cristal. La théorie des états vibroniques des cristaux moléculaires fut d'abord mise en œuvre par Davydov [278], en supposant que l'excitation vibrationnelle et l'excitation électronique étaient liées. Les états vibroniques de ce type peuvent être appelés à une particule, parce qu'ils sont caractérisés par une valeur donnée du vecteur d'onde Q. On peut trouver les développements ultérieurs de cette théorie dans les travaux de Bingel [328], etc.

En utilisant la théorie des perturbations, Ray [329] fut le premier à envisager des états vibroniques constitués d'excitations à deux particules. Ensuite, dans plusieurs articles, Rashba [330, 331] proposa la « théorie dynamique » des états vibroniques, d'après laquelle il existe deux excitations vibroniques différentes dans le cristal, définies respectivement comme des états liés et dissociés d'une paire de quasi-particules correspondant à des excitations électronique et vibrationnelle. Cette théorie utilisait le concept de localisation de l'exciton sur une molécule qui bien qu'intuitivement perceptible était mal justifié, et surestimait le rôle de la variation de fréquence des vibrations intramoléculaires due à l'excitation électronique. Le principal mérite de la théorie de Rashba fut de montrer l'existence possible de bandes d'absorption quasi continues, liées à l'apparition simultanée dans le cristal d'excitations à deux particules: l'exciton libre et la vibration intramoléculaire.

La théorie des spectres vibroniques des cristaux moléculaires, considérée comme une généralisation de la théorie habituelle des excitons, a été développée par Serikov et l'auteur [332, 333]. Les bases de cette théorie seront présentées plus loin. Il convient d'abord de rappeler quelques particularités des excitations vibroniques des molécules libres. La théorie de ces excitations est bien connue et a fait l'objet d'un grand nombre de travaux originaux et de toute une série d'articles (voir, par exemple, [334, 335]). Pour décrire les états vibroniques de la molécule libre, nous utiliserons la représentation de seconde quantification, qu'il est facile d'étendre aux états vibroniques du cristal. Supposons pour simplifier qu'il n'y ait qu'un seul état excité non dégénéré $f = 1$ ($f = 0$ dans l'état fondamental). Soit une vibration intramoléculaire non dégénérée, totalement symétrique et dont la fréquence à l'état électronique fondamental de la molécule est Ω_0. Lorsque la molécule passe dans un état électronique excité non dégénéré, d'après Jahn et Teller [336], la symétrie de la molécule à l'équilibre ne change pas. On peut donc limiter notre étude à une seule coordonnée normale (cor-

respondant à une vibration moléculaire non dégénérée), que l'on notera q.

Dans l'approximation adiabatique, les énergies des électrons ($E_0(q)$ dans l'état fondamental, $E_1(q)$ dans l'état excité) sont les opérateurs d'énergie potentielle de vibration des noyaux atomiques. Dans des états électroniques différents, les atomes oscillent dans des puits de potentiel différents. Par conséquent, dans l'approximation harmonique, lors d'une transition moléculaire de l'état fondamental à l'état excité, on a :

a) une variation de la fréquence de la vibration intramoléculaire

$$\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_0; \tag{50.1}$$

b) un déplacement de l'état d'équilibre des noyaux. On suppose que min $E_0(q)$ correspond à $q = 0$, et que min $E_1(q)$ correspond à $q_1 \neq 0$. Posons

$$\Delta E = E_1(q) - E_0(0). \tag{50.2}$$

Dans l'approximation de Condon, les états moléculaires excités peuvent être décrits par les fonctions

$$|f, \mu\rangle \equiv \psi_f(r, 0)\,\varphi_{f\mu}(q), \quad f = 0, 1, \quad \mu = 0, 2, \ldots, \tag{50.3}$$

où $\psi_f(r, 0)$ représente les états électroniques de la molécule dans sa configuration d'équilibre correspondant à l'état fondamental ($q = 0$) ; $\varphi_{f\mu}(q)$ est la fonction du μ-ième état vibratoire excité de la molécule au f-ième état électronique. Les fonctions (50.3) vérifient les conditions d'orthonormalisation et sont des fonctions propres réelles de l'opérateur de Hamilton des états moléculaires excités

$$H_{\text{mol}} = \Omega_0 b^+ b + [\Delta E + \Delta\Omega\,(b^+ b + 1/2)]\,B^+ B. \tag{50.4}$$

Les opérateurs de création et d'annihilation des excitations vibratoires (b^+, b) et électroniques (B^+, B) de la molécule agissent dans l'espace des fonctions (50.3) indépendamment sur les fonctions vibratoire et électronique de la manière suivante :

$$\begin{aligned} b\,|f, \mu\rangle &= \sqrt{\mu}\,|f, \mu-1\rangle, \quad b^+\,|f, \mu\rangle = \sqrt{\mu+1}\,|f, \mu+1\rangle, \\ B\,|f, \mu\rangle &= \sqrt{f}\,|f-1, \mu\rangle, \quad B^+\,|f, \mu\rangle = \sqrt{1-f}\,|f+1, \mu\rangle. \end{aligned} \tag{50.5}$$

Les fonctions $|f, \mu\rangle$ peuvent être obtenues à partir de la fonction $|0, 0\rangle$ de l'état fondamental de la molécule par applications successives des opérateurs b^+, B^+ :

$$|f, \mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{\mu}}\,(b^+)^\mu\,(B^+)^f\,|0, 0\rangle, \quad f = 0, 1. \tag{50.6}$$

Les valeurs propres de l'opérateur (50.4) sont égales à

$$\langle f, \mu\,|\,H\,|\,f, \mu\rangle = \mu\Omega_0 + [\Delta E + \Delta\Omega\,(\mu + 1/2)]\,f. \tag{50.7}$$

L'interaction entre la molécule et l'onde électromagnétique transversale

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{Qr} - \omega t), \quad (\mathbf{E}_0\mathbf{Q}) = 0$$

peut s'écrire dans la représentation des coordonnées

$$H_{\text{int}} = \hat{w}e^{-i\omega t} + \hat{w}^+ e^{i\omega t}, \tag{50.8}$$

avec

$$\hat{w} = \frac{ie\mathbf{E}_0}{m\omega} e^{i\mathbf{Qr}}\hat{\mathbf{p}}, \quad \mathbf{r} = \sum_i \mathbf{r}_i, \quad \hat{\mathbf{p}} = \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i, \tag{50.9}$$

e, m, $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{p}_i$ sont la charge, la masse, la coordonnée et l'impulsion du i-ème électron de la molécule. Supposons que la molécule soit caractérisée à l'état excité par le moment dipolaire électrique

$$\mathbf{d}_{10} = e \int \psi_1 \mathbf{r} \psi_0 \, d\tau.$$

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, en choisissant les fonctions (50.3) pour base de la représentation, l'opérateur (50.9) s'écrit [332, 333]

$$\hat{w} = -\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{10} (V^+ - V) e^{i\mathbf{Qr}_0}, \tag{50.10}$$

où $\mathbf{r}_0$ est le rayon vecteur du centre de gravité de la molécule,

$$V = B \exp[\xi (b^+ - b)] \exp[\beta (b^+ b^+ - bb)] \tag{50.11}$$

est l'opérateur des excitations vibroniques, fonction de deux paramètres sans dimension

$$\xi = \frac{1}{2} q_1 \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_0}} \text{ et } \beta = \frac{1}{4} \ln \Omega_0/\Omega_1. \tag{50.11a}$$

Ces deux paramètres définissent les interactions mutuelles entre l'excitation électronique et la vibration intramoléculaire. Le paramètre ξ est égal au rapport entre le déplacement du centre de gravité q_1 et le double de l'amplitude de vibration de zéro $\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_0}}$ de la molécule à l'état fondamental. On peut montrer que ξ^2 est égal au rapport des intensités intégrées des deux bandes d'absorption moléculaire correspondant d'une part à la transition vibronique à un quantum vibratoire et d'autre part à la transition électronique pure.

L'opérateur du moment dipolaire électrique de transition de l'état fondamental $|0, 0\rangle$ à l'état excité $|1, \mu\rangle$ s'écrit dans la base des fonctions (50.3) et dans l'approximation de Condon

$$(\widehat{\mathbf{er}})_{10} = \mathbf{d}_{10} (V^+ + V). \tag{50.12}$$

L'expression (50.12) montre que, dans l'approximation de Condon, la polarisation des transitions vibroniques coïncide avec la polari-

sation de la transition électronique pure. Dans le tableau 17 on a indiqué les valeurs de Ω_0, $\Delta\Omega$ et de ξ^2 pour les excitations vibroniques de quelques molécules (vibrations totalement symétriques).

Tableau 17

Paramètres d'excitations vibroniques de certaines molécules

	Fréquence de la transition électronique, cm^{-1}	Ω_0, cm^{-1}	$\Delta\Omega$, cm^{-1}	ξ^2
Benzène	38 089	992	—69	1,4
Naphtalène	32 020	760	—58	0,4
Anthracène	27 570	1400	0	0,9

Pour un cristal à une molécule par maille élémentaire fixée au nœud du réseau (caractérisée par le rayon vecteur n) l'opérateur énergie est

$$H = \sum_{\mathbf{n}} H_{\mathbf{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}}{}' W_{\mathbf{nm}} \tag{50.13}$$

(représentation par sites). $H_{\mathbf{n}}$ est l'opérateur énergie de la molécule du site n, $W_{\mathbf{nm}}$ est l'opérateur énergie d'interaction des molécules n et m. Si l'on néglige le recouvrement des fonctions d'onde de deux molécules voisines, les fonctions d'onde des états oscillatoires et vibroniques de la molécule n constituent une base orthonormée

$$|\,\mathbf{n};\, f,\, \mu\rangle. \tag{50.14}$$

Dans cette base l'opérateur énergie (compté à partir de l'état fondamental du cristal) devient

$$H = \sum_{\mathbf{n}} \hbar \{\Omega_0 b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{n}} + [\omega_{10} + \Delta\Omega\,(b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{n}} + 1/2)]\, B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{n}}\} + \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}}{}' M_{\mathbf{nm}} V_{\mathbf{n}}^{+} V_{\mathbf{m}}, \tag{50.15}$$

où

$$\hbar\omega_{10} = E_1(q_1) - E_0'(0) + D, \tag{50.15a}$$

D est la variation d'énergie d'interaction d'une molécule donnée du cristal avec toutes les autres, lorsque cette molécule passe à l'état excité. Dans l'approximation de Condon D ne dépend pas des oscillations intramoléculaires, Ω_0 est la fréquence de la vibration intramoléculaire totalement symétrique dans le cristal.

Une vibration intramoléculaire totalement symétrique ne fait pas varier le moment dipolaire électrique (pas de moment dipolaire

électrique de transition), c'est pourquoi les interactions résonantes sont faibles et les bandes d'excitations collectives qui leur correspondent ont une largeur très faible: 1 à 2 cm^{-1}. Par conséquent, les vibrations intramoléculaires totalement symétriques peuvent être considérées comme locales: les éléments matriciels de l'interaction résonante des excitations électroniques

$$M_{nm} = d_{10}^2 (|n - m|)^{-3} (1 - 3\cos^2\vartheta),$$

ϑ étant l'angle entre les vecteurs $\mathbf{d}$ et $(\mathbf{n} - \mathbf{m})$, caractérisent bien l'échange d'excitation entre les molécules $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$.

Les opérateurs b_n et B_n sont relatifs à une même molécule $\mathbf{n}$. Ils commutent entre eux et agissent sur les fonctions (50.14) conformément à la règle (50.5). Les opérateurs relatifs à des molécules différentes commutent. Par la suite, nous étudierons seulement l'état du cristal correspondant à une seule excitation électronique $\sum_n B_n^+ B_n = 1$, et les opérateurs de Pauli B_n peuvent être réduits à des opérateurs de Bose, c'est-à-dire des opérateurs satisfaisant aux relations de commutation

$$[B_n, B_m^+] = \delta_{nm}, \quad [B_n, B_m] = 0.$$

D'après (50.11), les opérateurs d'excitation vibronique V_n s'expriment en fonction des opérateurs b_n et B_n par l'égalité

$$V_n = B_n^+ \exp[\xi (b_n^+ - b_n)] \exp[\beta (b_n^+ b_n^+ - b_n b_n)] \qquad (50.16)$$

L'opérateur moment dipolaire électrique de transition spécifique du cristal est défini par l'expression $\mathbf{P}_n = e\mathbf{r}_n/v$ dans la représentation des coordonnées (v est le volume de la maille élémentaire). Dans la représentation sur la base (50.14) cet opérateur devient

$$\mathbf{P}_n = \frac{1}{v} \mathbf{d}_{10} (V_n^+ + V_n). \qquad (50.17)$$

L'opérateur d'interaction de l'onde électromagnétique transversale

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{\eta t} \exp[i(\mathbf{kr} - \omega t)], \quad (\mathbf{E}_0 \mathbf{k}) = 0,$$

avec le cristal s'écrit conformément à (50.8) et (50.10)

$$H_{int} = -\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{10} \sum_n (V_n^+ - V_n) e^{\eta t} \exp[i(\mathbf{kn} - \omega t)] \qquad (50.18)$$

dans le domaine de fréquences voisines de ω_{10}.

Calculons le moment dipolaire électrique spécifique moyen apparu à l'instant t dans le cristal sous l'influence de la perturbation (50.18). En répétant les calculs effectués aux paragraphes 46 et 48, nous obtenons le lien entre la permittivité transversale (pour $\omega \sim \omega_{10}$) et la transformée de Fourier de la fonction de Green re-

tardée des vibrons:

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon^0_{xy} - \frac{4\pi d^x_{10} d^y_{10}}{v} G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}), \quad \tilde{\omega} = \omega + i\eta, \tag{50.19}$$

où

$$G(\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}} G(\mathbf{n}, \tilde{\omega}). \tag{50.20}$$

$$G(\mathbf{n}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t - \eta t} G(\mathbf{n}, t)\, dt, \tag{50.21}$$

$$G(\mathbf{n}, t) \equiv \langle\langle V_{\mathbf{n}}; V_0 \rangle\rangle_t = -i\Theta(t) \operatorname{Tr}\{\rho_0 [V_{\mathbf{n}}(t), V_0^+(0)]\}, \tag{50.22}$$

$$V_{\mathbf{n}}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} Ht\right) V_{\mathbf{n}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right).$$

Lors du calcul de la fonction de Green retardée (50.22), on peut remplacer la moyenne prise avec la matrice densité par la moyenne sur l'état moléculaire fondamental sans excitation intramoléculaire vibrationnelle $|0, 0\rangle$. En effet, l'énergie des vibrations moléculaires est très supérieure à l'énergie d'agitation thermique même à la température ordinaire. On peut alors écrire

$$G(\mathbf{n}, t) \equiv \langle\langle V_{\mathbf{n}}; V_0 \rangle\rangle_t = -i\Theta(t) \langle 00 | [V_{\mathbf{n}}(t), V_0^+(0)] | 00 \rangle. \tag{50.23}$$

50.1. Spectres vibroniques faisant intervenir une vibration intramoléculaire totalement symétrique (cas où $\xi^2 \ll 1$). Calculons la permittivité d'un cristal due à une excitation vibronique faisant intervenir une vibration intramoléculaire totalement symétrique. On suppose que l'énergie $\hbar\Omega_0$ de cette vibration est beaucoup plus grande que la largeur des bandes excitoniques. Ainsi, la variation de l'état excitonique à l'intérieur d'une même bande ne peut s'accompagner de l'excitation d'une vibration intramoléculaire.

L'excitation vibronique considérée est caractérisée par la largeur de bande excitonique, le moment dipolaire électrique de transition électronique $\mathbf{d}_{10}$ et les valeurs des paramètres ξ et β (voir (50.11a)) déterminant la liaison entre excitations électronique et vibrationnelle. Etudions deux cas limites.

C a s A. Les déplacements par rapport aux positions d'équilibre des noyaux, lors de l'excitation moléculaire, sont petits ($\xi^2 \ll 1$) et la fréquence d'oscillation intramoléculaire ne varie pas ($\beta = 0$).

Pour $\xi^2 \ll 1$, dans les opérateurs vibroniques (50.16) on peut se limiter aux termes linéaires en ξ:

$$V_{\mathbf{n}} = B_{\mathbf{n}} [1 + \xi (b^+_{\mathbf{n}} - b_{\mathbf{n}})]. \tag{50.24}$$

Dans ce cas la fonction de Green retardée (50.23) prend la forme d'une somme de deux termes

$$\langle\langle V_{\mathbf{n}}; V_0^+ \rangle\rangle_t = \langle\langle B_{\mathbf{n}}; B_0^+ \rangle\rangle_t + \xi^2 \langle\langle B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{n}}; B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_t. \tag{50.25}$$

D'après (50.19), pour déterminer la permittivité, il faut connaître la transformée de Fourier de la fonction de Green par rapport à la coordonnée d'espace n et au temps t

$$G(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{\mathbf{n}} \int \exp\{-i[\mathbf{Qn} - \omega t] - \eta t\} \langle\langle V_{\mathbf{n}}; V_{\mathbf{0}}^{+}\rangle\rangle_t \, dt. \quad (50.26)$$

Pour calculer les intégrales figurant dans (50.26), il faut connaître l'expression des opérateurs $b_{\mathbf{n}}$ et $B_{\mathbf{n}}$ en fonction du temps dans la représentation d'interaction. Pour déterminer cette variation, il convient de remplacer l'hamiltonien (50.15) par l'hamiltonien

$$H_0 = \hbar \sum_{\mathbf{n}} (\Omega_0 b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{n}} + \omega_{10} B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{n}}) + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}} B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{m}}. \quad (50.27)$$

Cette substitution est justifiée par le fait que les interactions résonantes entre molécules pour une excitation électronique pure sont très supérieures aux interactions résonantes entre molécules pour une excitation vibronique. Le rapport entre ces deux interactions est égal à ξ^2.

En utilisant la transformation canonique

$$B_{\mathbf{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kn}}, \quad [B_{\mathbf{k}}, B_{\mathbf{k}_1}^{+}] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1} \quad (50.28)$$

l'opérateur (50.27) prend une forme diagonale

$$H_0 = \hbar\Omega_0 \sum_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{n}} + \hbar \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^{+} B_{\mathbf{k}}, \quad (50.29)$$

où

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0 + \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{n}}{}' M_{\mathbf{n0}} e^{i\mathbf{kn}}. \quad (50.30)$$

D'après (50.29), la dépendance temporelle cherchée est

$$b_{\mathbf{n}}(t) = b_{\mathbf{n}} \exp(-i\Omega_0 t), \quad B_{\mathbf{k}}(t) = B_{\mathbf{k}} \exp(-i\omega_{\mathbf{k}} t),$$

soit, conformément à (50.28),

$$B_{\mathbf{n}}(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{kn} - \omega_{\mathbf{k}} t)].$$

Les fonctions de Green temporelles figurant dans (50.25) deviennent alors

$$\begin{aligned} \langle\langle B_{\mathbf{n}}; B_{\mathbf{0}}\rangle\rangle_t &= -\frac{i\Theta(t)}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp\{i[\mathbf{kn} - \omega_{\mathbf{k}} t]\}, \\ \langle\langle B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{n}}; B_{\mathbf{0}}^{+} b_{\mathbf{0}}^{+}\rangle\rangle_t &= -\frac{i\Theta(t)}{N} \delta_{\mathbf{n0}} \sum_{\mathbf{k}} \exp\{i(\omega_{\mathbf{k}} + \Omega_0) t\}. \end{aligned} \quad (50.31)$$

Substituons les valeurs (50.31) dans (50.25) et (50.26). Nous obtenons

$$G(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\hbar[\omega - \omega_{\mathbf{Q}} + i\eta]} + \xi^2 F(\tilde{\omega}), \tag{50.32}$$

avec

$$F(\tilde{\omega}) \equiv \frac{1}{\hbar N} \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{\omega} - \omega_{\mathbf{k}} - \Omega_0 + i\eta]^{-1}. \tag{50.33}$$

Substituons (50.32) dans (50.19), puis séparons la partie réelle ε' et la partie imaginaire ε'' de la permittivité

$$\varepsilon'_{xy} = \varepsilon^0_{xy} - \frac{4\pi d^x_{10} d^{*y}_{10}}{v\hbar} \left[\frac{\omega - \omega_{\mathbf{Q}}}{(\omega - \omega_{\mathbf{Q}})^2 + \eta^2} + \xi^2 \hbar \operatorname{Re} F(\tilde{\omega}) \right], \tag{50.34}$$

$$\varepsilon''_{xy} = \frac{4\pi d^x_{10} d^{*y}_{10}}{v\hbar} \left[\frac{\eta}{(\omega - \omega_{\mathbf{Q}})^2 + \eta^2} - \xi^2 \hbar \operatorname{Im} F(\tilde{\omega}) \right], \tag{50.35}$$

où

$$\hbar \operatorname{Re} F(\tilde{\omega}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Omega_0}{(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Omega_0)^2 + \eta^2}, \tag{50.36}$$

$$-\hbar \operatorname{Im} F(\tilde{\omega}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\eta}{(\omega - \omega_{\mathbf{k}} - \Omega_0)^2 + \eta^2}. \tag{50.37}$$

La partie imaginaire de la permittivité (50.35) caractérise la dépendance en fréquence de l'absorption vraie de la lumière par le cristal *). Le premier terme de (50.35) correspond à l'absorption résonante d'un photon de fréquence $\omega_{\mathbf{Q}}$ et de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$. La raie fine ainsi constituée répond à la formation d'un exciton de fréquence $\omega_{\mathbf{Q}}$ et de quasi-impulsion $\hbar\mathbf{Q}$. Le deuxième terme de (50.35) caractérise l'absorption à bande large dans le domaine de fréquences

$$\Omega_0 + \min \omega_{\mathbf{k}} \leqslant \omega \leqslant \Omega_0 + \max \omega_{\mathbf{k}}. \tag{50.38}$$

Il correspond à la création simultanée dans le cristal de deux quasi-particules: l'exciton et le phonon correspondant à la vibration interne de la molécule. Cette absorption est appelée *à deux particules*. Comme la vibration intramoléculaire est locale, lors de l'absorption d'un photon la loi de conservation de l'impulsion n'est pas vérifiée. L'exciton créé possède une quasi-impulsion $\hbar\mathbf{k}$ quelconque et une fréquence $\omega = \omega_{\mathbf{k}} + \Omega_0$ satisfaisant à la loi de conservation de l'énergie.

La distribution d'intensité d'absorption dans la bande large est caractérisée par la fonction (50.37). On peut trouver facilement

*) Pour une onde électromagnétique de fréquence ω (de densité d'énergie $J_0(\omega)$), l'absorption du cristal par unité de volume et par unité de temps est $\varepsilon''\omega J_0(\omega)$.

cette distribution pour la bande vibronique d'un cristal unidimensionnel. Posons

$$\mathbf{n} = \mathbf{a}n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, N/2 \text{ pour } N \gg 1.$$

Dans un cristal unidimensionnel, pour calculer l'énergie des excitons, on peut utiliser l'approximation des plus proches voisins. Dans ces conditions l'énergie des excitons est égale à

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{10} - L\cos \mathbf{ka}, \quad \mathbf{k} \parallel \mathbf{a}.$$

La largeur de la bande excitonique est égale à $2L$. Pour $L > 0$, les excitons ont une masse effective positive. La fréquence de résonance pour les petits vecteurs d'onde ($Qa \ll 1$) est donnée par l'égalité

$$\hbar\omega_{\mathbf{Q}} = \hbar\omega_{10} - L.$$

Dans l'expression (50.33), posons $\mathbf{ka} = x$ et passons de la sommation à l'intégration

$$F(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi\hbar \mid L \mid} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dx}{A + \cos x}, \tag{50.39}$$

où

$$\mid L \mid A = \hbar(\omega - \omega_{10} - \Omega_0 + i\eta).$$

Pour un paramètre η suffisamment petit, l'intégrale (50.39) est égale à

$$\mid L \mid F(\tilde{\omega}) = \begin{cases} -\dfrac{1}{\sqrt{y^2-1}} & \text{pour } y < -1, \\ -\dfrac{1}{\sqrt{1-y^2}} & \text{pour } -1 \leqslant y \leqslant 1, \\ \dfrac{1}{\sqrt{y^2-1}} & \text{pour } y > 1, \end{cases} \tag{50.40}$$

avec

$$y \mid L \mid = \hbar(\omega - \omega_{10} - \Omega_0). \tag{50.40a}$$

Le rapport de l'intensité intégrée de la bande d'absorption large (à deux particules) à la bande résonante (à une particule) excitonique pure est égal à ξ^2. L'absorption à deux particules ne dépend pas du signe de la masse effective de l'exciton. D'après (50.40), aux bords de cette large bande d'absorption, le coefficient d'absorption atteint des valeurs très élevées. Ce fait est lié à l'approximation $\eta \to 0$ et $\Delta\Omega = 0$. Comme nous le verrons plus loin, le coefficient d'absorption est nul, lorsque $\Delta\Omega \neq 0$, pour les valeurs $\mid y \mid = 1$.

Cas B. Le déplacement par rapport aux positions d'équilibre des noyaux lors de l'excitation moléculaire est petit ($\xi^2 \ll 1$) et la fréquence de la vibration intramoléculaire varie ($\Delta\Omega \neq 0$)..

Dans ce cas l'opérateur vibronique V_n est

$$V_n = B_n [1 + \xi (b_n^+ - b_n)] \exp [\beta (b_n^+ b_n^+ - b_n b_n)]. \quad (50.41)$$

Introduisons la grandeur $x = \frac{\Omega_0 - \Omega_1}{\Omega_0 + \Omega_1}$ et utilisons l'identité *)

$$\exp [\beta (b^+ b^+ - bb)] = \exp \left(\frac{x}{2} b^+ b^+\right) (1 - x^2)^{1/2 (b^+ b + 1/2)} \exp \left(-\frac{x}{2} bb\right).$$

Si l'on étudie seulement les vibrons correspondant à un seul phonon, (50.41) devient

$$V_n = B_n [1 + \xi (b_n^+ - b_n)] (1 - x^2)^{1/2 (b_n^+ b_n + 1/2)}. \quad (50.42)$$

Pour ξ petit l'opérateur énergie (50.15) se simplifie

$$H = \sum_n \hbar \{\Omega_0 b_n^+ b_n + [\omega_{10} + \Delta\Omega (b_n^+ b_n + 1/2)] B_n^+ B_n\} + \sum_{n, m} M_{nm}^{(x)} B_n^+ B_m, \quad (50.43)$$

où

$$M_{nm}^{(x)} = \sqrt{1 - x^2}\, M_{nm}.$$

D'après (50.19) à (50.21), la permittivité due aux excitations vibroniques est définie par l'expression

$$\varepsilon_{xy} (\mathbf{k}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{4\pi d_{10}^x d_{10}^y}{v} \langle\langle V_n ; V_0^+ \rangle\rangle_{Q, \tilde{\omega}}, \quad (50.44)$$

où

$$\langle\langle V_n ; V_0^+ \rangle\rangle_{Q, \tilde{\omega}} = \sum_n e^{-iQn} \langle\langle V_n ; V_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} \quad (50.45)$$

est la transformée de Fourier par rapport à la coordonnée d'espace n ;

$$\langle\langle V_n ; V_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t - \eta t} \langle\langle V_n ; V_0^+ \rangle\rangle_t \, dt \quad (50.46)$$

est la transformée de Fourier par rapport au temps t.

A l'ordre deux par rapport au déplacement ξ, la fonction de Green retardée des opérateurs vibroniques dans l'approximation (50.42) s'écrit comme une somme de deux termes

$$\langle\langle V_n ; V_0^+ \rangle\rangle_t = \sqrt{1 - x^2} \langle\langle B_n ; B_0^+ \rangle\rangle_t + \xi^2 (1 - x^2)^{3/2} \langle\langle B_n b_n ; B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_t.$$

Utilisant (50.46), nous obtenons l'expression correspondante pour la transformée de Fourier par rapport au temps

$$\langle\langle V_n ; V_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \sqrt{1 - x^2} \langle\langle B_n ; B_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}} + \xi^2 (1 - x^2)^{3/2} \langle\langle B_n b_n ; B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \quad (50.47)$$

*) La démonstration de cette identité figure dans [333].

On peut calculer les deux termes de (50.47) en utilisant l'expression (46.29). Compte tenu de (50.43), nous obtenons l'équation suivante pour la transformée de Fourier $\langle\langle B_n ; B_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$:

$$\hbar\left(\omega-\omega_{10}-\frac{1}{2}\Delta\Omega\right)\langle\langle B_n ; B_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}-\sum_m{}' M_{nm}\langle\langle B_m ; B_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}=\delta_{n0}.$$

Multiplions les deux membres de cette équation par $\exp(-i\mathbf{Qn})$. D'après l'égalité du type (50.45) et d'après

$$\omega_Q^{(x)}=\omega_{10}+\frac{1}{2}\Delta\Omega+\frac{1}{\hbar}\sum_n{}' M_{nm}^{(x)}\exp\{i\mathbf{Q}[n-m]\}, \qquad (50.48)$$

nous trouvons

$$\langle\langle B_n ; B_0^+\rangle\rangle_{Q,\tilde{\omega}}=[\hbar(\tilde{\omega}-\omega_Q^{(x)})]^{-1}, \qquad (50.49)$$

où $\omega_Q^{(x)}$ est la fréquence de l'exciton libre de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$; $\frac{1}{2}\Delta\Omega=\frac{1}{2}(\Omega_1-\Omega_0)$ la variation de l'énergie de vibration de zéro lorsque la molécule passe dans l'état excité f; $\tilde{\omega}\equiv\omega+i\eta$.

Pour définir le deuxième terme de (50.47), trouvons d'abord le système d'équations permettant de calculer la fonction plus générale

$$g_{m-n,n}(\tilde{\omega})\equiv\langle\langle B_m b_n ; B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \qquad (50.50)$$

Pour $m=n$, cette fonction correspond à une excitation vibronique à un phonon.

En utilisant l'égalité (50.46) et (50.43), on a :

$$\hbar\left(\tilde{\omega}-\Omega_0-\frac{1}{2}\Delta\Omega-\omega_{10}\right)g_{m-n,n}(\tilde{\omega})=$$

$$=\delta_{mn}\delta_{n0}+\sum_\mu M_{\mu m}^{(x)}g_{\mu-m,n}(\tilde{\omega})+\Delta\Omega\delta_{mn}g_{m-n,n}(\tilde{\omega}).$$

Multiplions les deux membres de cette équation par $\exp\{-i[\mathbf{Qn}+\mathbf{k}(m-n)]\}$ et sommons sur toutes les valeurs de n et $n-m$

$$\hbar(\tilde{\omega}-\Omega_0-\omega_k^{(x)})\,g(\mathbf{k},\mathbf{Q},\tilde{\omega})=1+\hbar\Delta\Omega g_0(\tilde{\omega}), \qquad (50.51)$$

où

$$g(\mathbf{k},\mathbf{Q},\tilde{\omega})\equiv\sum_{n,\,m-n}\exp[-i\mathbf{Qn}-i\mathbf{k}(m-n)]\,g_{m-n,n}(\tilde{\omega}), \qquad (50.52)$$

$$G(\mathbf{Q},\tilde{\omega})=\sum_n e^{-i\mathbf{Q}n}g_{0n}(\tilde{\omega})=\frac{1}{N}\sum_k g(\mathbf{k},\mathbf{Q},\tilde{\omega}), \qquad (50.53)$$

la grandeur $\omega_k^{(x)}$ est définie par l'expression (50.48).

Compte tenu de (50.53), il résulte de (50.51)

$$G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_n b_n ; B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_{\mathbf{Q}, \tilde{\omega}} = \frac{F(\tilde{\omega})}{1 - \hbar\Delta\Omega F(\tilde{\omega})}, \qquad (50.54)$$

où la fonction $F(\tilde{\omega})$ est donnée par l'expression (50.33) après substitution de ω_k par $\omega_k^{(x)}$.

La permittivité (50.44) des excitations vibroniques est donc

$$\varepsilon_{xy}(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_{xy}^0 - \frac{4\pi d_{10}^x d_{10}^y}{v} \{[\hbar(\tilde{\omega} - \omega_{\mathbf{Q}}^{(x)})]^{-1} + \xi^2 (1 - x^2)^{3/2} G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega})\}. \qquad (50.55)$$

La partie imaginaire du premier terme figurant entre accolades dans (50.55) détermine l'absorption résonante correspondant à la formation d'un exciton libre de fréquence $\omega_0^{(x)}$ dans le cristal. La partie imaginaire du deuxième terme de l'accolade (50.55) caractérise les excitations vibroniques à un phonon.

Pour un cristal unidimensionnel simple, la fonction $F(\tilde{\omega})$ est définie par les expressions (50.40) avec les valeurs

$$y = \frac{\hbar(\omega - \omega_1)}{|L_x|}, \quad L_x = L\sqrt{1 - x^2}, \qquad \omega_1 \equiv \omega_{10} + \Omega + \frac{1}{2}\Delta\Omega. \qquad (50.56)$$

Par conséquent, pour des fréquences vérifiant l'inégalité

$$\hbar\,|\,\omega - \omega_1| < |L_x|, \qquad (50.57)$$

la partie imaginaire de la fonction (50.54) est négative. Elle est donnée par l'expression

$$-\operatorname{Im} G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \frac{\sqrt{L_x^2 - \hbar^2(\tilde{\omega} - \omega_1)^2}}{L_x^2 + (\hbar\Delta\Omega)^2 - \hbar^2(\tilde{\omega} - \omega_1)^2}. \qquad (50.58)$$

D'après cette expression, l'absorption à large bande (pour des fréquences vérifiant (50.57)) est symétrique par rapport à la fréquence ω_1 (50.56) et tend vers zéro aux frontières de l'intervalle (50.57) (contrairement aux valeurs infinies obtenues pour $\Delta\Omega = 0$). Pour $\hbar\,|\,\Delta\Omega\,| > |\,L_x\,|$ la fonction (50.58) a un maximum $L_x\,[L_x^2 + (\hbar\Delta\Omega)^2]^{-1}$ pour la fréquence ω_1. Pour $\hbar\,|\,\Delta\Omega\,| < |\,L_x|$, au point $\omega = \omega_1$ correspond un minimum, mais il y a deux maxima symétriques égaux à $(2\pi\hbar\Delta\Omega)^{-1}$, pour les fréquences $\omega = \omega_1 \pm \pm \sqrt{L_x^2/\hbar^2 - (\Delta\Omega)^2}$.

La fonction (50.54) a un pôle pour la fréquence

$$\omega_0 = \omega_1 - \sqrt{L_x^2/\hbar^2 - (\Delta\Omega)^2}. \qquad (50.59)$$

situé à gauche du domaine de fréquences (50.57) correspondant à l'absorption à deux particules. Au voisinage de ce pôle, la fonction (50.54) peut s'écrire

$$G(Q, \tilde{\omega}) = \frac{\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{\sqrt{L_x^2+(\hbar\Delta\Omega)^2}}\,\frac{1}{\omega-\omega_0+i\eta}. \qquad (50.60)$$

Par conséquent, au voisinage de la fréquence ω_0

$$-\operatorname{Im} G(Q, \tilde{\omega}) = \frac{\eta\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{[(\omega-\omega_J)^2+\eta^2]\,\sqrt{L_x^2+(\hbar\Delta\Omega)^2}}. \qquad (50.61)$$

Le pic d'absoption correspondant au terme (50.61) de la partie imaginaire de la permittivité (50.55) est lié à la formation d'excitations élémentaires électrovibratoires à une particule, que l'on peut appeler *excitons vibroniques.* Lorsque $\left|\frac{\hbar\Delta\Omega}{L}\right|$ augmente, la fréquence de l'absorption à une particule tend vers la fréquence correspondant à l'absorption vibronique moléculaire monophononique, à condition de ne pas tenir compte des interactions résonantes

$$\omega_0 \to \omega_{10}+\frac{1}{2}\Delta\Omega+\Omega_1.$$

Si A est l'intensité intégrée correspondant à l'absorption due aux excitons libres, l'intensité intégrée de l'absorption à une particule (excitons vibroniques) est égale à

$$J_{u.\,p} = A\xi^2(1-x^2)\,\frac{\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{\sqrt{L_x^2-(\hbar\Delta\Omega)^2}}.$$

L'intensité intégrée de l'absorption à deux particules (bande large) est égale à

$$J_{d.\,p} = A\xi^2(1-x^2)\times \left(1-\frac{\hbar\,|\,\Delta\Omega\,|}{\sqrt{L_x^2-(\hbar\Delta\Omega)^2}}\right).$$

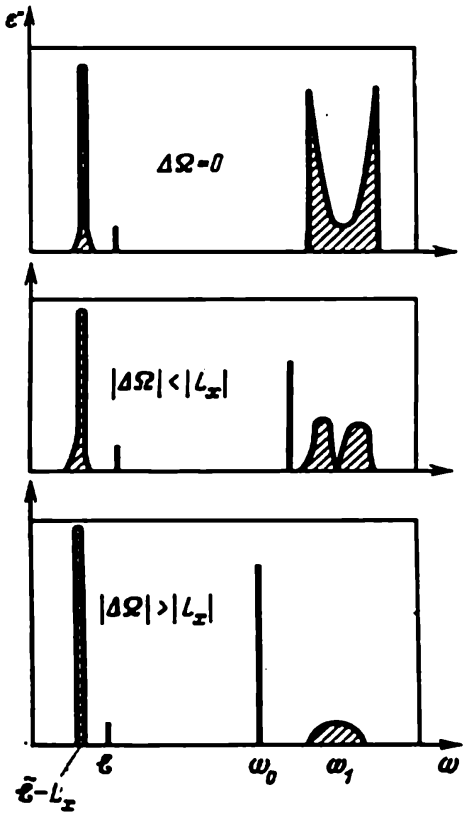


Fig. 62. Forme de la courbe $\varepsilon''(\omega)$ en unités arbitraires pour $\xi^2 \ll 1$, $\tilde{\mathcal{E}} = \mathcal{E} + \frac{1}{2}\Delta\Omega$, $\omega_1 = \tilde{\mathcal{E}} + \Omega_0$, $\omega_0 = \omega_1 - \sqrt{L_x^2+(\Delta\Omega)^2}$.

La figure 62 représente la dépendance $\varepsilon''(Q, \omega)$ en fonction de la fréquence en unités arbitraires. Lorsque ξ^2 augmente, le caractère du spectre d'absorption change. La région correspondant à l'absorption à large bande devient asymétrique. Son intensité intégrée diminue, et, pour $\xi = 1$, il ne reste plus que l'absorption vibronique

à une particule. L'étude du spectre vibronique pour des valeurs quelconques du paramètre ξ sera présentée au paragraphe suivant pour une vibration moléculaire totalement symétrique.

50.2. Spectres vibroniques pour un déplacement quelconque des noyaux. Etudions les excitations vibroniques faisant intervenir une vibration intramoléculaire totalement symétrique, pour $\Delta\Omega = 0$ et ξ quelconque. Cette excitation sera décrite par l'opérateur du type (50.15). Les opérateurs vibroniques (50.16) sont dans ce cas

$$V_n = B_n \exp [\xi (b_n^+ - b_n)]. \tag{50.62}$$

Utilisons l'identité de Weyl (voir complément B)

$$\exp [\xi (b_n^+ - b_n)] = \exp \left(-\frac{1}{2}\xi^2\right) \exp (\xi b_n^+) \exp (-\xi b_n) \tag{50.63}$$

et transformons (50.15)

$$H = \hbar\omega_{10} \sum_n B_n^+ B_n + \hbar\Omega_0 \sum_n b_n^+ b_n + \\ + \sum_{n,\,m}{}' M_{nm}^{(\xi)} B_n^+ B_n \exp [\xi (b_m^+ - b_n^+)] \exp [\xi (b_n - b_m)], \tag{50.64}$$

où

$$M_{nm}^{(\xi)} = M_{nm} \exp (-\xi^2). \tag{50.64a}$$

L'opérateur (50.64) commute avec $\sum_n B_n^+ B_n$. Par conséquent, en l'absence de perturbation extérieure, le nombre total d'excitations électroniques se conserve. Nous étudierons le cas où Ω_0 est supérieur à la largeur de la bande excitonique. Dans ces conditions, si l'on ne tient pas compte des vibrations intermoléculaires, en vertu de la loi de conservation de l'énergie, le nombre total de vibrations intramoléculaires se conserve. C'est pourquoi, lorsque l'on développe l'exponentielle dans (50.64) on peut éliminer les termes ne contenant pas le nombre total de vibrations intramoléculaires. D'après l'identité de Weyl la fonction de Green retardée des opérateurs vibroniques (50.62) peut être développée en série

$$\langle\langle V_n ; V_0\rangle\rangle_t = e^{-\xi^2} \langle\langle B_n e^{-\xi b_n} ; B_0^+ e^{-\xi b_0^+}\rangle\rangle_t = \\ = e^{-\xi^2} [\langle\langle B_n ; B_0^+\rangle\rangle_t + \xi^2 \langle\langle B_n b_n ; B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t + \ldots]. \tag{50.65}$$

D'après (50.19) la permittivité est définie par la transformée de Fourier $G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega})$ de la fonction de Green (50.65) par rapport à l'espace et au temps. La fonction $G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega})$ est représentée aussi par une série

$$G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = e^{-\xi^2} (\langle\langle B_n ; B_0\rangle\rangle_{\mathbf{Q}, \tilde{\omega}} + \xi^2 \langle\langle B_n b_n ; B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_{\mathbf{Q}, \tilde{\omega}} + \ldots), \tag{50.66}$$

où

$$\langle\langle B_n (b_n)^p ;\ B_0^+ (b_0^+)^p\rangle\rangle_{Q,\,\tilde{\omega}} = \sum_n e^{-iQn} \langle\langle B_n (b_n)^p ;\ B_0^+ (b_0^+)^p\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}, \quad (50.67)$$

$$\langle\langle B_n (b_n)^p ;\ B_0^+ (b_0^+)^p\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t - \eta t} \langle\langle B_n (b_n)^p ;\ B_0^+ (b_0)^p\rangle\rangle_t\, dt, \quad (50.68)$$

$$p = 0,\ 1,\ \ldots$$

Il est commode de commencer par le calcul des transformées de Fourier (50.68) par rapport au temps. Utilisons l'équation

$$\omega\, \langle\langle A ;\ B^+\rangle\rangle_\omega = \langle 0 \mid [A, B^+] \mid 0\rangle + \langle\langle [A, H] ;\ B^+\rangle\rangle_\omega, \quad (50.69)$$

valable pour deux opérateurs de Bose quelconques. Pour $p = 0$ nous obtenons l'équation

$$(\tilde{\omega} - \omega_{10})\, \langle\langle B_n ;\ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \delta_{n0} + \sum_{n,\,m}{}' M_{nm}^{(\xi)} \langle\langle B_m ;\ B_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}.$$

Multiplions cette équation par exp (— iQn) et sommons sur toutes les valeurs de n

$$\langle\langle B_n ;\ B_0^+\rangle\rangle_{Q,\,\tilde{\omega}} = (\tilde{\omega} - \omega_Q^{(\xi)})^{-1}, \quad (50.70)$$

où

$$\omega_Q^{(\xi)} = \omega_{10} + \frac{1}{\hbar} \sum_n{}' M_{n0}^{(\xi)} \exp(iQn) \quad (50.71)$$

est la fréquence correspondant à la bande excitonique des états excités de vecteur d'onde Q. On voit ainsi que l'excitation d'une vibration intramoléculaire réduit d'un facteur égal à exp (— ξ^2) la largeur de la bande excitonique pure.

Compte tenu de l'identité opératorielle

$$\exp[-\xi (b_\nu^+ - b_\mu^+)]\, b_n \exp[\xi (b_\nu^+ - b_\mu^+)] = b_n + \xi (\delta_{n\nu} - \delta_{n\mu})$$

et de l'équation (50.69) pour les transformées de Fourier par rapport au temps de la fonction de Green $\langle\langle B_m b_n ;\ B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_t$ nous obtenons le système d'équations

$$\hbar (\tilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10})\, g_{m-n,\,n}(\tilde{\omega}) = \delta_{nm}\delta_{n0} + \xi^2 M_{mn}^{(\xi)} [g_{n-m,\,m}(\tilde{\omega}) - g_{0n}(\tilde{\omega})] +$$
$$+ \sum_\mu{}' M_{m\mu}^{(\xi)} \{g_{\mu-n,\,n}(\tilde{\omega}) + \xi^2 \delta_{mn} [g_{0\mu}(\tilde{\omega}) - g_{\mu-m,\,m}(\tilde{\omega})]\}. \quad (50.72)$$

En effectuant ce calcul, nous avons éliminé tous les termes ne vérifiant pas la relation de commutation

$$[H, \sum_n b_n^+ b_n] = 0.$$

Dans ce système

$$g_{m-n,\,n}(\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_m b_n ;\quad B_0^+ b_0^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \quad (50.73)$$

Pour simplifier, nous étudierons un cristal unidimensionnel $\mathbf{n} = a\mathbf{n}$, $\mathbf{m} = a\mathbf{m}$, en faisant l'approximation des plus proches voisins

$$M_{\mathbf{nm}}^{(\xi)} = -\frac{1}{2} L_\xi (\delta_{\mathbf{m},\,\mathbf{n}+1} + \delta_{\mathbf{m},\,\mathbf{n}-1}), \quad L_\xi = L \exp(-\xi^2),$$

où $2|L_\xi|$ est la largeur de bande énergétique des excitons. La valeur $L_\xi > 0$ correspond à des excitons de masse effective positive. Cela étant,

$$\omega_{\mathbf{Q}}^{(\xi)} = \omega_{10} - \frac{1}{\hbar} L_\xi \cos(\mathbf{Qa}).$$

Multiplions les deux membres de l'équation (50.72) par $\exp[-i\mathbf{Qn} - i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{n})]$ et sommons sur toutes les valeurs de $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m} - \mathbf{n}$:

$$(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{\mathbf{k}}^{(\xi)})\, g(\mathbf{k},\ \mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = 1 - \frac{L_\xi}{2\hbar}\{2[\cos \mathbf{Qa} - \cos \mathbf{ka}]\, g_0(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) +$$

$$+ [e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{Q})\mathbf{a}} - 1]\, g_1(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) + [e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{Q})\mathbf{a}} - 1]\, g_{-1}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega})\}. \qquad (50.74)$$

Nous avons posé

$$g(\mathbf{k},\ \mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \sum_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} g_{\mathbf{m}-\mathbf{n}}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}), \qquad (50.75)$$

$$g_{\mathbf{m}-\mathbf{n}}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{Qn}} g_{\mathbf{m}-\mathbf{n},\mathbf{n}}(\tilde{\omega}). \qquad (50.76)$$

L'égalité inverse de (50.75) est

$$g_{\mathbf{m}-\mathbf{n}}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} g(\mathbf{k},\ \mathbf{Q},\ \tilde{\omega}). \qquad (50.77)$$

En particulier

$$g_0(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k},\ \mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = G(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}),$$

$$g_{\pm 1}(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{\pm i\mathbf{ka}} g(\mathbf{k},\ \mathbf{Q},\ \tilde{\omega}).$$

Le vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ de l'onde lumineuse vérifie l'inégalité $Qa \ll 1$. C'est pourquoi dans (50.74) on peut poser $\exp(i\mathbf{Qa}) \ll 1$. On peut alors résoudre le système (50.74) :

$$g_0(\tilde{\omega}) = F_{\tilde{\omega}}^{(0)} - \frac{1}{2}\xi^2 [F_{\tilde{\omega}}^{(1)} - F_{\tilde{\omega}}^{(2)}]\, [g_1(\tilde{\omega}) + g_{-1}(\tilde{\omega}) - 2g_0(\tilde{\omega})]\, L_\xi,$$

$$g_{\pm 1}(\tilde{\omega}) = F_{\tilde{\omega}}^{(1)} - \frac{1}{2}\xi^2 L_\xi \{F_{\tilde{\omega}}^{(0)} g_{\pm 1}(\tilde{\omega}) + F_{\tilde{\omega}}^{(2)} g_{\pm 1}(\tilde{\omega}) -$$

$$- (F_{\tilde{\omega}}^{(0)} + F_{\tilde{\omega}}^{(2)})\, g_0(\tilde{\omega}) - F_{\tilde{\omega}}^{(1)} [g_1(\tilde{\omega}) + g_{-1}(\tilde{\omega}) - 2g_0(\tilde{\omega})]\}, \qquad (50.78)$$

avec

$$F_{\omega}^{(n)} = \frac{1}{\hbar N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\cos(n\mathbf{ka})}{\widetilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10} + L_\xi \cos \mathbf{ka}}. \tag{50.79}$$

Eliminons entre les équations (50.78) les fonctions $g_{\pm 1}(\widetilde{\omega})$. Nous trouvons

$$g_0(\widetilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_{Q\omega} =$$

$$= F_{\omega}^{(0)} - \frac{\xi^2 L_\xi (F_{\omega}^{(1)} - F_{\omega}^{(0)})^2}{1 + \frac{1}{2}\xi^2 L_\xi [3F_{\omega}^{(0)} - F_{\omega}^{(2)} - 4F_{\omega}^{(1)}]}. \tag{50.80}$$

Par définition (50.79) les fonctions $F_{\omega}^{(n)}$ s'expriment en fonction de $F_{\omega}^{(0)}$:

$$L_\xi F_{\omega}^{(1)} = 1 - \hbar [\widetilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10}] F_{\omega}^{(0)},$$

$$(L_\xi)^2 F_{\omega}^{(2)} = 2\hbar^2 (\widetilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10}) [\hbar (\widetilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10}) F_{\omega}^{(0)} - 1] - L_\xi^2 F_{\omega}^{(0)}.$$

Ces relations permettent de transformer (50.80):

$$\Phi_s(y) \equiv |L_\xi| g_0(y) = \sigma(y) - \frac{s\xi^2 \{\sigma(y) + s[y\sigma(y) - 1]\}^2}{1 + s\xi^2 \{\sigma(y) + (2s + y)[y\sigma(y) - 1]\}}, \tag{50.81}$$

où

$$y|L_\xi| \equiv \hbar [\widetilde{\omega} - \Omega_0 - \omega_{10}], \quad s = L_\xi / |L_\xi|,$$

$$\sigma(y) \equiv |L_\xi| F_{\omega}^{(0)} = \begin{cases} -\dfrac{1}{\sqrt{y^2 - 1}} & \text{pour} \quad y < -1; \\ -\dfrac{i}{\sqrt{1 - y^2}} & \text{pour} \quad -1 \leqslant y \leqslant 1; \\ \dfrac{1}{\sqrt{y^2 - 1}} & \text{pour} \quad y > 1. \end{cases} \tag{50.82}$$

Pour un exciton de masse effective positive $s = 1$ et la fonction (50.81) se simplifie

$$\Phi_1(y) = \frac{\xi^2 - (1 + y\xi^2)\sigma(y)}{(2 + y)\xi^2 - 1 - \xi^2 (1 + y)^2 \sigma(y)}. \tag{50.83}$$

Pour $\xi^2 = 1$ la fonction (50.83) prend la forme simple

$$\Phi_1(y) = (1 + y + i\eta)^{-1}, \quad \xi^2 = 1.$$

Par conséquent, pour $\xi^2 = 1$, la courbe d'absorption (à un facteur constant près) est donnée par l'expression

$$-\operatorname{Im} \Phi_1(y) = \frac{\eta}{(1 + y)^2 + \eta^2}, \tag{50.84}$$

ce qui correspond à l'excitation d'un exciton vibronique à une particule de fréquence $\omega_{10} + \Omega_0 - \frac{1}{\hbar} L_\xi$.

Pour $|y|<1$, la partie imaginaire (50.83) est négative:

$$\Xi(y) \equiv -\operatorname{Im}\Phi_1(y) = \frac{(1-\xi^2)^2\sqrt{1-y^2}}{(1-y^2)[1-\xi^2(2+y)]^2+\xi^4(1+y)^4}. \quad (50.85)$$

La fonction (50.85) définit la large zone d'absorption à deux particules, comprise dans l'intervalle de fréquences

$$|\omega-\Omega_0-\omega_{10}| \leqslant \frac{1}{\hbar}|L_\xi|. \quad (50.86)$$

Pour $\xi^2>1$ le pôle de la fonction $\Phi_1(y)$ est déplacé vers les valeurs

$$y_0 = -\frac{1}{4\xi^2}[3\xi^4+2\xi^2-1+\sqrt{(\xi^2-1)^3(9\xi^2-1)}] < -1. \quad (50.87)$$

Dans ce cas

$$-\operatorname{Im}\Phi_1(y) = \frac{\eta R}{(y-y_0)^2+\eta^2}+\Xi(y), \quad \xi^2>1. \quad (50.88)$$

La grandeur R dans (50.88) est définie par le résidu de la fonction (50.83) pour $y = y_0$ et est égale à

$$R = \frac{(1-y_0)[1+\xi^2(y_0+\sqrt{y_0^2-1})]}{\xi^2[(1-y_0)\sqrt{y_0^2+1}+(1+y_0)(2-y_0)]}.$$

Le pôle de la fonction (50.88) pour $y = y_0$ correspond à l'absorption résonante à une particule (exciton vibronique) de fréquence

$$\omega_0 = \omega_{10}+\Omega_0+y_0\frac{1}{\hbar}L_\xi.$$

Cette valeur est située à gauche (50.87) de la bande d'absorption large (deuxième terme de (50.88)) définie dans l'intervalle (50.86).

7 *Tableau 18*

Position y_0 de l'exciton vibronique et son intensité relative R en fonction du paramètre ξ^2

	1,0	1,10	1,25	1,40	1,73	2,00	2,40	3,08
y_0	−1	−1,13	−1,32	−1,50	−2,00	−2,40	−3,00	−4,00
R	1	0,91	0,84	0,80	0,77	0,75	0,74	0,73

Dans le tableau 18 on a indiqué les valeurs de y_0 et de R en fonction de ξ^2 pour un modèle unidimensionnel du cristal.

Le deuxième terme de (50.88) caractérise l'absorption à bande large due à la formation simultanée d'un exciton et d'une vibration intramoléculaire de fréquence Ω_0. La largeur de cette bande d'absorption est égale à la largeur de la bande excitonique pure $2 \mid L_\xi \mid$. Dans le processus d'absorption à deux particules, l'impulsion du photon se distribue entre l'exciton et le photon intramoléculaire, c'est pour cela que tous les sous-niveaux de la bande excitonique sont excités.

Si l'intensité intégrée totale d'absorption (« résonante » et à bande large) est prise égale à l'unité, la grandeur R caractérise l'intensité relative de l'absorption résonante intégrée, et $1 - R$ celle de l'absorption à deux particules.

Lorsque

$$0{,}15 \leqslant \xi^2 < 1, \tag{50.89}$$

le pôle de la fonction (50.83) est situé dans le demi-plan complexe inférieur de y. Sa position est donnée par l'expression

$$y_0 = -\frac{1}{4\xi^2}\left(3\xi^4 + 2\xi^2 - 1 + i\sqrt{(1-\xi^2)^3(9\xi^2-1)}\right). \tag{50.90}$$

Comme $\mid \mathrm{Re}\ y_0 \mid < 1$, le pôle complexe correspond aux fréquences d'absorption à large bande.

On sait que les pôles complexes de la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée correspondent à des excitations élémentaires instables à une particule. La vitesse de désintégration de ces excitations est déterminée par la partie imaginaire de y_0. Donc, lorsque l'inégalité (50.89) est vérifiée, un maximum apparaît dans la bande large d'absorption, et ce maximum est dû à la formation d'excitations élémentaires instables à une particule. Ces excitons vibroniques instables se désintègrent en un exciton et une vibration intramoléculaire de fréquence Ω_0.

Au fur et à mesure que ξ^2 ($\leqslant 1$) augmente, la position du maximum se déplace vers la valeur $y = -1$, sa hauteur augmente et sa largeur diminue. Lorsque $\xi^2 = 1$, toute la large bande d'absorption disparaît et il ne reste qu'une fine raie pour $y = -1$. La partie imaginaire de y_0 est alors nulle et les états vibroniques du cristal deviennent stables.

Pour $\xi^2 \leqslant 0{,}15$ et $\Delta\Omega = 0$, toute l'absorption est concentrée dans la bande large et correspond à l'excitation de deux particules (voir § 50.1).

Sur la figure 63 on a représenté les résultats du calcul de la partie imaginaire de $\Phi_1(y)$ pour des cristaux de masse excitonique effective positive et pour quelques valeurs de ξ^2. La fonction $\Phi_{-1}(y)$ pour des cristaux de masse effective négative peut être obtenue à partir de la figure 63, par une opération de réflexion dans un plan par rapport à l'axe des ordonnées $y = 0$. Les zones hachurées correspondent aux excitations à deux particules. Les flèches à l'intérieur

des domaines hachurés déterminent les valeurs de y_0 correspondant à la formation d'excitons vibroniques instables, se désintégrant en un exciton et une vibration intramoléculaire. Les raies fines placées à gauche des bandes hachurées correspondent aux états vibroniques stables.

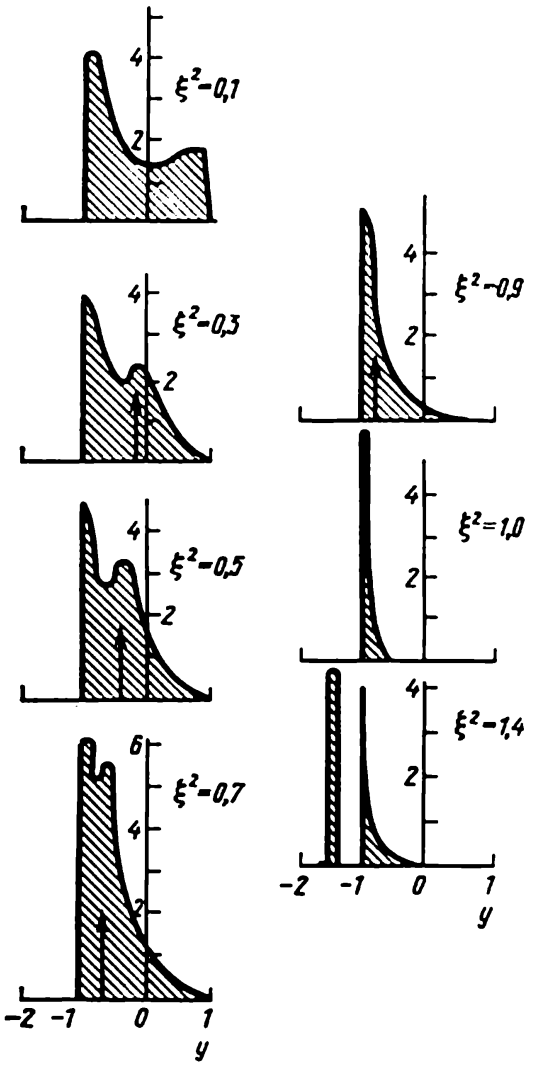


Fig. 63. Forme des courbes d'absorption au voisinage de la fréquence d'une excitation moléculaire vibronique $\Delta\Omega = 0$.

La masse effective des excitons est positive.

Passons à l'étude des spectres vibroniques pour ξ quelconque et une variation de fréquence $\Delta\Omega \neq 0$. Nous supposerons que $|\Delta\Omega| \ll \Omega_0$, et nous étudierons seulement les excitations intramoléculaires à un phonon. Dans ces conditions on peut utiliser l'expression approchée des opérateurs vibroniques

$$V_n^{\prime} = B_n \exp [\xi (b_n^+ - b_n)] \times \times (1-x^2)^{1/2 (b_n^+ b_n + 1/2} \qquad (50.91)$$

où

$$x \equiv \frac{\Omega_0 - \Omega_1}{\Omega_0 + \Omega_1}.$$

Dans cette approximation l'opérateur énergie du cristal devient

$$H = \hbar \sum_n \Omega_0 b_n^+ b_n + \hbar [\omega_{10} + \Delta\Omega \times \times (b_n^+ b_n + 1/2)] B_n^+ B_n + + \sum_{n,m} M_{nm}^{(x\xi)} B_n^+ B_m \exp[\xi (b_m^+ - b_n^+)] \times \times \exp [\xi (b_n - b_m)]. \qquad (50.92)$$

avec

$$M_{nm}^{(x\xi)} = \sqrt{1-x^2}\, e^{-\xi^2} M_{nm}. \qquad (50.93)$$

D'après (50.91) la fonction de Green retardée des opérateurs vibroniques devient

$$\langle\langle V_n;\ V_0 \rangle\rangle_t = = e^{-\xi^2} \sqrt{1-x^2}\, [\langle\langle B_n;\ B_0^+ \rangle\rangle_t + (1-x^2)\, \xi^2 \langle\langle B_n b_n;\ B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_t]. \qquad (50.94)$$

Etablissons l'équation des transformées de Fourier $\langle\langle B_n;\ B_0 \rangle\rangle_{Q\tilde{\omega}}$ et résolvons-la :

$$\langle\langle B_n;\ B_0 \rangle\rangle_{Q\tilde{\omega}} = [\tilde{\omega} - \omega_Q^{(x\xi)}]^{-1}, \qquad (50.95)$$

où

$$\omega_Q^{(x\xi)} = \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega + \frac{1}{\hbar}\sum_m M_{0m}^{(x\xi)} e^{iQm} \qquad (50.96)$$

est la fréquence de l'exciton.

Dans un cristal unidimensionnel, dans l'approximation des plus proches voisins

$$\omega_Q^{(x\xi)} = \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega - L_{x\xi}\cos Qa, \quad L_{x\xi} = \sqrt{1-x^2}\, e^{-\xi^2} L. \qquad (50.96a)$$

Par conséquent, pour $\Delta\Omega \neq 0$, la fréquence de résonance des excitons est déplacée d'une valeur égale à $\frac{1}{2}\Delta\Omega$, et la largeur de la bande excitonique $|2L_{x\xi}|$ est réduite d'un facteur $\sqrt{1-x^2}$.

D'après (50.69) et (50.92) les transformées de Fourier de la fonction de Green vibronique

$$g_{m-n,\,n}(\omega) \equiv \langle\langle B_m b_n ;\ B_0^+ b_0^+ \rangle\rangle_\omega$$

vérifient l'équation

$$\hbar\left(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \frac{1}{2}\Delta\Omega - \omega_{10}\right) g(\tilde{\omega}) = \delta_{mn}\delta_{n0} +$$

$$+ \sum_\mu M_{m\mu}^{(x\xi)} \{ g_{\mu-n,\,n}(\tilde{\omega}) + \xi^2 \delta_{mn} [g_{0\mu}(\tilde{\omega}) - g_{\mu-n,\,n}(\tilde{\omega})] \} +$$

$$+ \xi^2 M_{mn}^{(x\xi)} [g_{n-m,m}(\tilde{\omega}) - g_{0,n}(\tilde{\omega})] + \delta_{mn}\Delta\Omega g_{m-n,n}(\omega)$$

Pour chercher la solution de cette équation, on peut utiliser la même méthode que pour l'équation (50.72). Pour un cristal unidimensionnel simple dans l'approximation des plus proches voisins

$$|L_{x\xi}|\, g_0(z) \equiv \Phi_\varkappa(z,\ s) = \{[\Phi_s(z)]^{-1} - 2\varkappa\}^{-1}, \qquad (50.97)$$

où

$$\varkappa = \frac{\hbar\Delta\Omega}{2|L_{x\xi}|}, \quad z = \frac{\hbar\left(\tilde{\omega} - \Omega_0 - \frac{1}{2}\Delta\Omega - \omega_{10}\right)}{|L_{x\xi}|}, \quad s = \frac{L_{x\xi}}{|L_{x\xi}|}.$$

La fonction $\Phi_s(z)$ est donnée par l'expression (50.81) dans laquelle on remplace y par z.

La partie imaginaire de la permittivité du cristal (pour $Qa \ll 1$ est

$$\varepsilon_{xy}''(\tilde{\omega}) = \frac{4\pi d_{10}^x d_{10}^y}{v}\xi^2 (1-x^2)^{3/2} e^{-\xi^2} \operatorname{Im} g_0(\tilde{\omega}) \qquad (50.98)$$

pour les fréquences voisines de l'excitation vibronique moléculaire à un phonon.

D'après (50.97), pour $\xi^2 = 1$

$$\operatorname{Im} g_0(\tilde{\omega}) = \frac{\eta}{\hbar[(\omega - \Omega_1 - \omega_{x\xi})^2 + \eta^2]}, \qquad (50.99)$$

où la fréquence $\omega_{\xi x}$ est déterminée par l'expression (50.96a). D'après (50.99), pour $\xi^2 = 1$, l'absorption est due à l'excitation d'excitons vibroniques.

Pour $\xi^2 \neq 1$, pour une masse excitonique positive

$$g_0(\tilde{\omega}) = \frac{|L_{x\xi}|^{-1}[\xi^2 - (1+z\xi^2)\sigma(z)]}{(2+z-2\varkappa)\xi^2 - 1 + [(1+z\xi^2)2\varkappa - \xi^2(1+z^2)]\sigma(z)}. \quad (50.100)$$

Compte tenu de (50.82), on trouve que la partie imaginaire de (50.100) est différente de zéro dans l'intervalle $|z| \leqslant 1$; elle y est négative et égale à

$$-\operatorname{Im} g_0(\tilde{\omega}) = \frac{|L_{x\xi}|^{-1}(1-\xi^2)^2\sqrt{1-z^2}}{(1-z^2)[(2+z-2\varkappa)\xi^2-1]^2 + [2\varkappa(1+z\xi^2) - \xi^2(1+z)^2]^2}. \quad (50.101)$$

En plus de l'absorption à bande large définie par l'expression (50.101) on peut avoir une absorption résonante dans un domaine de fréquences correspondant aux pôles z_0 de la fonction (50.100) sur l'axe réel z. Pour $z < -1$, ils sont donnés par l'équation

$$(1+z_0\xi^2)2\varkappa - \xi^2(1+z_0)^2 - \sqrt{z_0^2-1}\{(2-z_0-2\varkappa)\xi^2 - 1\} = 0.$$

Cette équation a deux racines z_{0i}. Celles-ci déterminent la fréquence des bandes d'absorption par l'expression $\omega_{10} + 1/2\,\Delta\Omega + \Omega_0 + z_{0i}\frac{1}{\hbar}L_{x\xi}$. Ces fréquences correspondent dans le cristal à l'excitation d'excitons vibroniques. L'intensité relative de ces bandes est donnée par les résidus de la fonction (50.101) aux points $z = z_{0i}$. On peut trouver une analyse détaillée de ces expressions pour des excitons de masses effectives positives et négatives dans des cristaux unidimensionnels dans les travaux [332, 333].

50.3. Spectres vibroniques faisant intervenir des vibrations intramoléculaires non totalement symétriques. Les excitations vibroniques faisant intervenir des vibrations intramoléculaires non totalement symétriques présentent toute une série de singularités.

1. Dans un état vibronique de ce type, la fréquence de vibration intramoléculaire est habituellement inférieure à la fréquence de vibration dans l'état fondamental, c'est-à-dire $\Delta\Omega = \Omega_1 - \Omega_0 < 0$. Cependant les oscillations des noyaux atomiques de la molécule s'effectuent toujours autour de la même position d'équilibre ($\xi^2 = 0$). Ceci résulte de l'effet Jahn-Teller [336], d'après lequel lorsqu'une molécule passe dans un état excité non dégénéré sa symétrie ne doit pas changer.

2. Dans l'approximation de Condon, lorsque la fonction d'onde de l'excitation vibronique prend la forme d'un produit

$$\Psi_{f\mu}(\mathbf{r}, q) = \psi_f(\mathbf{r}, 0)\,\varphi_{f\mu}(q)$$

et lorsque le moment dipolaire électrique de transition

$$\mathbf{d}_{10} = e\int \psi_1(\mathbf{r}, 0)\, \mathbf{r}\psi_0(\mathbf{r}, 0)\, d^3r$$

est différent de zéro, il ne peut y avoir d'excitations vibroniques faisant intervenir un nombre impair de phonons vibrationnels *). Le rapport des intensités des transitions vibroniques et de la transition électronique pure est proportionnel à

$$\left(\frac{\Omega_1-\Omega_0}{\Omega_1+\Omega_0}\right)^{\mu}, \quad \mu=2,\ 4,\ \ldots$$

3. A des approximations d'ordre supérieur (en rejetant donc l'approximation de Condon), l'élément matriciel du moment dipolaire électrique peut être développé en série

$$e\int \Psi_{10}(\mathbf{r}, q)\, \mathbf{r}\Psi_{00}(\mathbf{r}, q)\, d^3r = \mathbf{d}_{10}^{(0)} + q\mathbf{d}_{10}^{(1)} + \ldots, \qquad (50.102)$$

où le vecteur $\mathbf{d}_{10}^{(1)}$ caractérise l'effet de mélange des fonctions d'onde de l'état électronique considéré $\psi_1(\mathbf{r}, 0)$ avec les fonctions d'onde des autres états électroniques $\psi_s(\mathbf{r}, 0)$ à l'approximation zéro. La contribution de ces états à l'état $f = 1$ sera d'autant plus petite que la différence d'énergie $E_s - E_1$ sera grande.

La probabilité des transitions à un quantum vibronique sera proportionnelle à $|\mathbf{d}_{10}^{(1)}|^2$, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de l'intensité de la transition électronique pure (comme dans le cas d'une vibration totalement symétrique) mais de l'intensité des autres états électroniques de symétries adéquates. Cette probabilité peut être différente de zéro (tout en restant faible) même lorsque $\mathbf{d}_{10}^{(0)} = 0$.

4. Lorsque les oscillations moléculaires non totalement symétriques modifient la direction du moment dipolaire électrique variable de la molécule, on peut voir apparaître dans le cristal des interactions résonantes conduisant à la formation d'excitations vibrationnelles intramoléculaires collectives. La largeur de la bande des excitons vibrationnels ainsi formés (phonons) peut atteindre 10 à 15 cm^{-1}.

Dans la représentation par sites, l'hamiltonien des excitations vibroniques correspondant aux vibrations intramoléculaires non totalement symétriques s'écrit

$$H = \sum_{\mathbf{n}} \hbar\Omega_0 b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{n}} + \hbar \sum_{\mathbf{n}} [\omega_{10} + \Delta\Omega\,(b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{n}} + 1/2)]\, B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{n}} +$$

$$+ \sum_{\mathbf{m},\mathbf{n}}{}' [M_{\mathbf{mn}}^{(0)} + M_{\mathbf{mn}}^{(1)}(b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{m}} + b_{\mathbf{m}}^{+} b_{\mathbf{n}})]\, B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{m}} + \sum_{\mathbf{m},\mathbf{n}}{}' m_{\mathbf{mn}} b_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{m}}, \qquad (50.103)$$

où $M_{\mathbf{mn}}^{(0)}$ est l'élément matriciel correspondant au transfert résonant d'énergie électronique ; cet élément est proportionnel à $|\mathbf{d}_{10}^{(0)}|^2$;

*) Ceci résulte du principe bien connu de Franck-Condon (*Note du Traducteur*).

$M^{(1)}_{mn}$ la grandeur correspondante, mais pour le transfert résonant d'énergie vibronique; cet élément est proportionnel à $|\mathbf{d}^{(1)}_{10}|^2$; m_{mn} est l'élément matriciel de transfert résonant de l'énergie de vibration.

L'interaction de l'excitation vibronique monophononique considérée avec une onde électromagnétique

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{Qr} - \omega t), \qquad (\mathbf{QE}_0) = 0$$

est caractérisée (dans l'approximation $Qa \ll 1$ des grandes longueurs d'onde) par l'opérateur

$$H_{int} = we^{-i\tilde{\omega}t} + w^+ e^{i\tilde{\omega}t}, \quad \tilde{\omega} = \omega + i\eta,$$

où

$$w = -(\mathbf{E}_0 \mathbf{d}^{(1)}_{10}) \sum_{\mathbf{n}} [V^+_{\mathbf{n}} (b_{\mathbf{n}} + b^+_{\mathbf{n}}) - (b_{\mathbf{n}} + b^+_{\mathbf{n}}) V_{\mathbf{n}}] e^{i\mathbf{Qn}}. \quad (50.104)$$

La partie imaginaire de la permittivité, correspondant à l'excitation vibronique monophononique avec participation de vibrations intramoléculaires non totalement symétriques, est égale à

$$\varepsilon''_{xy}(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = -\frac{4\pi d^{1x}_{10} d^{1y}_{10}}{v} \operatorname{Im} G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}), \quad (50.105)$$

où $G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega})$ est la transformée de Fourier par rapport aux coordonnées d'espace et de temps de la fonction de Green retardée $\langle\langle B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{n}}; b^+_0 B^+_0 \rangle\rangle_t$.

Etudions d'abord le cas où on peut négliger dans (50.103) les interactions résonantes vibrationnelles ($m_{mn} = 0$). Dans ce cas l'équation du type (50.69) pour la transformée de Fourier par rapport au temps

$$g_{\mathbf{m}-\mathbf{n},\mathbf{n}}(\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_{\mathbf{m}} b_{\mathbf{n}}; \; b^+_0 B^+_0 \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$$

devient

$$\hbar \left[\tilde{\omega} + \omega_{10} - \frac{1}{2}\Delta\Omega - \Omega_0\right] g_{\mathbf{m}-\mathbf{n},\mathbf{n}}(\tilde{\omega}) = \delta_{mn}\delta_{\mathbf{n}0} + \sum_{\mathbf{l}}{}' M^{(0)}_{\mathbf{ln}} g_{\mathbf{l}-\mathbf{n},\mathbf{n}}(\tilde{\omega}) +$$

$$+ \delta_{mn}\left[\hbar\Delta\Omega g_{\mathbf{0n}}(\tilde{\omega}) + \sum_{\mathbf{l}}{}' M^{(1)}_{\mathbf{ln}} g_{\mathbf{0l}}(\tilde{\omega})\right] + M^{(1)}_{mn} g_{\mathbf{m}-\mathbf{n},\mathbf{m}}(\tilde{\omega}), \quad (50.106)$$

avec $G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \sum_{\mathbf{n}} e^{-i\mathbf{Qn}} g_{\mathbf{0n}}(\tilde{\omega})$.

Les solutions de l'équation (50.106) ont été trouvées par Sérikov [337] pour un cristal unidimensionnel. Pour $Qa \ll 1$ on trouve l'expression suivante:

$$|L^{(0)}| G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = [S^{-1}(y) + \chi - \varkappa]^{-1}, \quad (50.107)$$

où

$$\chi \equiv L^{(1)}/|L^{(0)}|, \quad \varkappa = \frac{\Delta\Omega}{|L^{(0)}|},$$

$2|L^{(0)}|$ est la largeur de la bande excitonique pour une excitation électronique pure, $2|L^{(1)}|$ la largeur de la bande excitonique pour une excitation vibronique,

$$S(y) = \sigma(y) - \frac{\chi[y\sigma(y)-1]^2}{1+\chi y[y\sigma(y)-1]}, \tag{50.108}$$

$$y \equiv \frac{\hbar[\tilde{\omega}-\omega_1]}{|L^{(0)}|}, \quad \omega_1 \equiv \omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega + \Omega_0.$$

La fonction $\sigma(y)$ est définie par les expressions (50.82).

La partie imaginaire de la fonction $G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega})$ est négative dans le domaine de fréquences ω déterminé par l'inégalité $|\operatorname{Re} y| < 1$ soit

$$|\omega - \omega_1| < |L^{(0)}|.$$

Cette partie imaginaire détermine l'absorption à large bande, correspondant à la formation de deux quasi-particules dans le cristal : un exciton électronique de fréquence $\omega_{10} + \frac{1}{2}\Delta\Omega$ et un phonon intramoléculaire de fréquence Ω_0.

En plus des discontinuités dans l'intervalle $|y| < 1$, la fonction de variable complexe y (50.107) présente des pôles correspondant à une absorption à une particule. Les pôles réels placés sur l'axe réel $|\operatorname{Re} y| > 1$ correspondent aux fréquences des excitons vibroniques. Les pôles de $G(y)$ situés dans le demi-plan complexe inférieur (pour $|\operatorname{Re} y| < 1$) correspondent à la formation d'excitations vibroniques non stationnaires, se désintégrant spontanément en un exciton électronique et un phonon correspondant à une vibration intramoléculaire.

Sur la figure 64 on a représenté à une échelle arbitraire les courbes $\operatorname{Im} G(y)$ calculées par Sérikov [337]. Ces courbes représentent les variations (50.105) de la partie imaginaire de la permittivité pour des fréquences correspondant à l'excitation vibronique d'une vibration moléculaire non totalement symétrique. (On suppose en outre que ces vibrations intramoléculaires ne présentent pratiquement pas d'interactions résonantes.)

Etudions maintenant le cas, où le moment dipolaire de transition dans l'état excité électronique pur est nul. Dans (50.103) il faut poser alors $M_{nm}^{(0)} = 0$ et tenir compte des éléments matriciels $M_{nm}^{(1)}$ et m_{nm} qui peuvent être du même ordre de grandeur. L'hamiltonien

du cristal est

$$H = \hbar \sum_{\mathbf{n}} \left\{ \Omega_0 b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}} + \left[\omega_{10} + \Delta\Omega \left(b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}} + \frac{1}{2} \right) \right] B_{\mathbf{n}}^+ B_{\mathbf{n}} \right\} + \\ + \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}} \left[m_{\mathbf{mn}} b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{n}} + M_{\mathbf{mn}}^{(1)} (b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{m}} + b_{\mathbf{m}}^+ b_{\mathbf{n}}) B_{\mathbf{n}}^+ B_{\mathbf{m}} \right]. \quad (50.109)$$

L'opérateur (50.109) commute avec l'opérateur $B_{\mathbf{n}}^+ B_{\mathbf{n}}$, c'est pour-

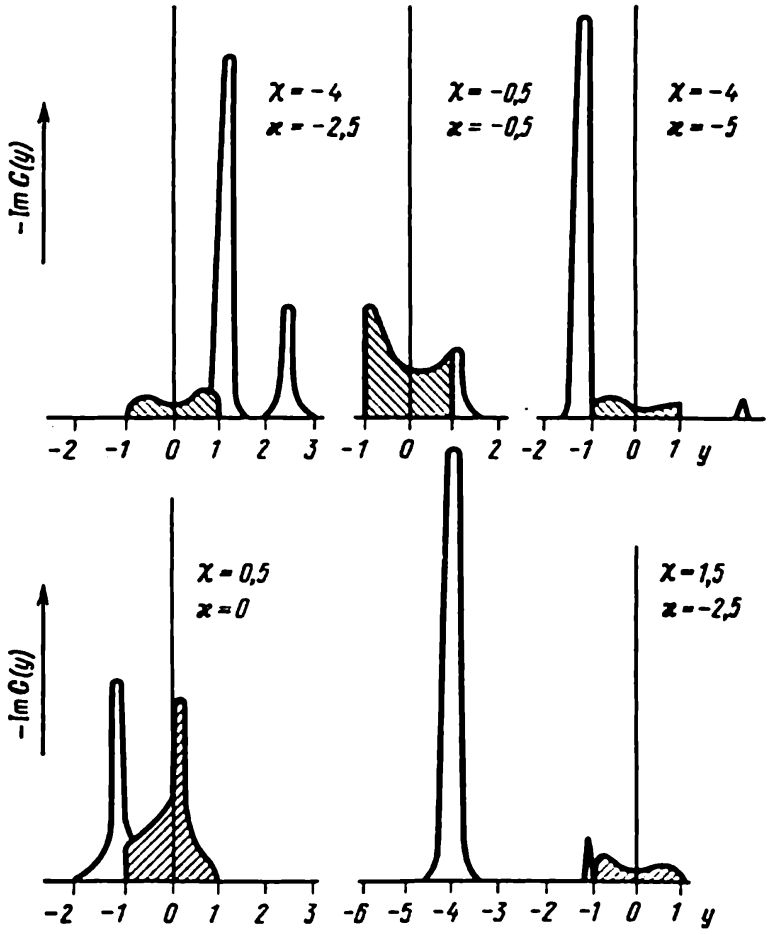


Fig. 64. Différents types d'excitation correspondant à une excitation moléculaire vibronique dans un cristal.

Les régions hachurées correspondent à l'excitation d'états à deux particules, les autres à des excitons vibroniques.

quoi la fonction de Green doit vérifier l'égalité

$$\langle\langle B_{\mathbf{m}}\, b_{\mathbf{n}};\ b_0^+ B_0^+ \rangle\rangle_t = \delta_{\mathbf{m}0} \langle\langle B_0 b_{\mathbf{n}};\ b_0^+ B_0^+ \rangle\rangle_t.$$

Sa transformée de Fourier par rapport au temps

$$g_{0\mathbf{n}}(\tilde{\omega}) = \langle\langle B_0 b_{\mathbf{n}};\ \ b_0^+ B_0^+ \rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$$

d'après (50.69) et (50.109) vérifie l'équation

$$\hbar\left[\tilde{\omega}-\omega_{10}-\frac{1}{2}\Delta\Omega-\Omega_0\right]g_{0n}(\tilde{\omega})=\delta_{n0}[1+\hbar\Delta\Omega g_{00}(\tilde{\omega})]+$$
$$+M^{(1)}_{n0}g_{00}(\tilde{\omega})+\sum_m{}'\{m_{mn}g_{0n}(\tilde{\omega})+M^{(1)}_{m0}g_{0m}(\tilde{\omega})\}. \quad (50.110)$$

La résolution de cette équation pour un modèle de cristal unidimensionnel, dans l'approximation des plus proches voisins, pour

$$M^{(1)}_{m0}=-\frac{h}{2}(\delta_{m1}+\delta_{m,-1}),\ m_{m,n}=-\frac{l}{2}(\delta_{n,m+1}+\delta_{n,m-1})$$

est donnée par Sérikov [337]. On trouve pour la transformée de

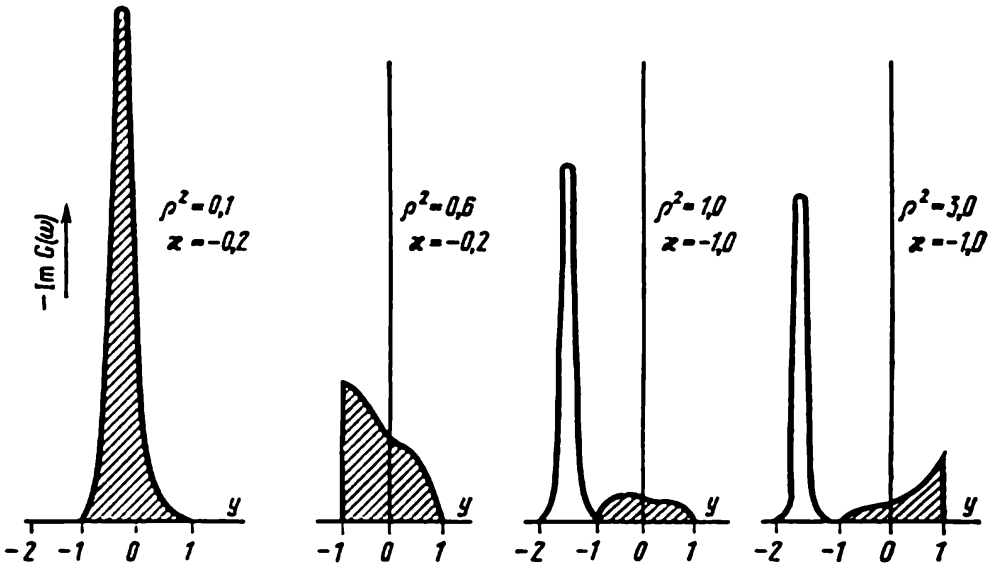


Fig. 65. Différents types d'excitation correspondant à une excitation moléculaire vibronique dans un cristal.

Les régions hachurées correspondent à l'excitation d'états à deux particules, les autres à des excitons vibroniques.

Fourier de la fonction de Green par rapport aux coordonnées d'espace et de temps

$$G(Q,\ \tilde{\omega})=\sum_n e^{-iQn}g_{0n}(\tilde{\omega})$$

l'expression

$$G(Q,\ \tilde{\omega})=\frac{1}{|l|}[\rho^2\sigma^{-1}(y)-y(\rho^2-1)-\varkappa]^{-1}, \quad (50.111)$$

où

$$\rho\equiv 1+h/|l|,\quad \varkappa\equiv\Delta\Omega/|l|<0,$$
$$y\equiv\frac{\tilde{\omega}-\omega_1}{|l|},\quad \omega_1=\omega_{10}+\frac{1}{2}\Delta\Omega+\Omega_0.$$

La fonction $\sigma(y)$ est définie par les expressions (50.82). Dans ce cas la région d'absorption à deux particules est comprise dans l'intervalle de fréquences

$$|\omega - \omega_1| < |l|.$$

Les pôles de la fonction (50.111), placés sur l'axe réel des y en dehors de cette zone répondent à la formation d'excitons vibroniques (excitations à une particule). La partie imaginaire de la fonction $G(Q, \omega)$, calculée par Sérikov, est représentée sur la figure 65 pour quelques valeurs des paramètres ρ et $\varkappa$ (unités arbitraires).

§ 51. Déformation d'un cristal moléculaire électroniquement excité

Les résultats des paragraphes précédents sont basés sur l'approximation (47.3), d'après laquelle l'excitation électronique du cristal ne détruit pas sa symétrie translationnelle. Etudions maintenant dans quelles limites cette approximation reste valable.

Lors d'une excitation électronique, l'énergie potentielle d'interaction des molécules varie, et cette variation conduit à un déplacement des positions d'équilibre. Le déplacement des positions d'équilibre de la molécule modifie à son tour l'état électronique. Par conséquent, il faut trouver les états autocongruents (self-consistents) entre l'excitation électronique collective et le déplacement des positions d'équilibre du cristal. Ces états autocongruents sont décrits par des équations non linéaires.

Les premières recherches théoriques relatives à ce problème furent réalisées par Rashba [338, 339] et l'auteur [340]. Dans ces travaux, on montre que le caractère des états autocongruents dépend considérablement des dimensions du système.

51.1. Déformation d'un cristal moléculaire unidimensionnel. Suivant les travaux de Kislukha et de l'auteur [341], on se propose d'étudier un cristal moléculaire unidimensionnel infini. Soit **d** le moment dipolaire de transition quantique de la molécule à l'état électronique excité, dirigé le long du cristal. La position de la molécule n est caractérisée par la variable r_n. Dans l'approximation de Heitler-London, l'hamiltonien de l'excitation électronique dans la représentation par sites s'écrit

$$H_{el} = \sum_n [\Delta\mathscr{E} + D(n)] B_n^+ B_n + \sum_{l,n}' M_{ln}(|r_l - r_n|) B_l^+ B_n, \quad (51.1)$$

où $\Delta\mathscr{E}$ est l'énergie de l'excitation électronique de la molécule,

$$D(n) = \sum_{l(\neq n)} D_{ln}(|r_l - r_n|), \quad (51.2)$$

est la variation d'énergie d'interaction statique d'une molécule donnée n du cristal avec toutes les autres, lorsque cette molécule passe à l'état excité. Contrairement à l'approximation (47.3), nous tenons compte maintenant de la dépendance de $D(n)$ en fonction de la variable r_n; $M_{ln}(|r_l - r_n|)$ sont les éléments matriciels de transfert résonant d'énergie d'excitation entre les molécules n et l; B_n^+, B_n sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'excitation électronique sur la molécule n.

Nous proposons de considérer comme classique le mouvement des molécules de masse m. L'énergie cinétique de ce mouvement sera

$$T = \frac{m}{2} \sum_n \left(\frac{dr_n}{dt}\right)^2. \tag{51.3}$$

Dans l'approximation des plus proches voisins, l'énergie potentielle du cristal est

$$U = \sum_n u(R_n), \tag{51.4}$$

où $R_n = |r_{n+1} - r_n|$ est la distance intermoléculaire;

$$u(R_n) = \frac{C}{R_n^p} - \frac{A}{R_n^q}, \quad p > q;$$

C, A, p, q sont des paramètres déterminant l'interaction des molécules non excitées.

Dans l'état fondamental $|0\rangle$ (sans excitation électronique) le cristal présente une invariance translationnelle caractérisée par la constante du réseau

$$a = \left(\frac{pC}{qA}\right)^{\frac{1}{p-q}}.$$

Cette valeur correspond au minimum de l'énergie potentielle (51.4), soit

$$\left(\frac{\partial u(R_n)}{\partial R_n}\right)_{R_n = a} = 0.$$

Dans l'état $|\Psi\rangle$ qui tient compte de l'excitation intramoléculaire, la distance intermoléculaire R_n n'est plus égale à a, de sorte que

$$R_n = a - \rho_n, \quad |\rho_n| < a. \tag{51.5}$$

Dans ces conditions l'énergie potentielle (51.4) varie. Dans l'approximation harmonique cette variation est

$$\Delta U = \sum_n [u(R_n) - u(a)] \approx w \sum_n \rho_n^2, \tag{51.6}$$

où

$$w \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 u(R_n)}{\partial R_n^2}\right)_{Rn=a} \tag{51.6a}$$

est un coefficient caractérisant les forces élastiques du cristal.

D'après (51.5)

$$\sum_{l=n}^{\infty} \dot{\rho}_l = -\dot{r}_n + \dot{r}_{n+\infty} \approx -\dot{r}_n.$$

Ceci permet d'écrire l'énergie cinétique (51.3) en fonction des variables ρ_n sous la forme

$$T = \frac{m}{2} \sum_n \Big[\sum_{l=n}^{\infty} \dot{\rho}_l\Big]^2. \tag{51.7}$$

Dans l'approximation des plus proches voisins, l'hamiltonien de l'excitation électronique (51.1) dépend aussi de la variable ρ_n. Nous utiliserons son expression approchée

$$H_{el}\{\rho_n\} = \sum_n \{[\Delta\mathscr{E} - (1 + s\rho_n/a)\, D]\, B_n^+ B_n - L\,[B_n^+ B_{n+1} + B_{n+1}^+ B_n]\}, \tag{51.8}$$

dans cette expression nous avons fait l'approximation suivante:

$$D_{n-1,\,n}(R_{n-1}) + D_{n+1,\,n}(R_n) \approx -\frac{\alpha}{R_n^s} \approx -(1 + s\rho_n/a)\, D, \tag{51.9}$$

$$M_{n,\,n+1}(R_n) \approx M_{n+1,\,n}(R_n) \approx -\frac{2d^2}{a^3} \equiv -L. \tag{51.10}$$

Les grandeurs $D \equiv \frac{\alpha}{a^s}$, s, L sont des paramètres positifs de la théorie.

Etudions les états du cristal décrits par la fonction

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t)\, B_n^+ |0\rangle, \qquad \sum_n |a_n(t)|^2 = 1. \tag{51.11}$$

Les grandeurs $|a_n(t)|^2$ caractérisent les probabilités de distribution de l'excitation sur les différentes molécules du cristal.

A un instant t donné, pour un choix déterminé des $a_n(t)$, la grandeur

$$\langle\Psi(t)|H_{el}|\Psi(t)\rangle = \sum_n \{[\Delta\mathscr{E} - (1 + s\rho_n/a)\, D]\, a_n^*(t)\, a_n(t) - L\,[a_n^*(t)\, a_{n+1}(t) + a_{n+1}^*(t)\, a_n(t)]\} \tag{51.12}$$

vient s'ajouter à l'énergie potentielle (51.6). Cette grandeur détermine les nouvelles positions des molécules dans le cristal excité. La condition de minimum de la fonction

$$\langle\Psi | H_{el} | \Psi\rangle + \Delta U\{\rho_n\}$$

permet de trouver, pour chaque ensemble fixe de valeurs $a_n(t)$ déterminant l'état électronique (51.11), les valeurs de $\rho_n^{(0)}$ caractérisant les nouvelles positions d'équilibre des molécules du cristal :

$$\rho_n^{(0)}(t) = \frac{sD}{2aw} |a_n(t)|^2. \tag{51.13}$$

Pour trouver les valeurs $a_n(t)$ correspondant aux nouvelles positions d'équilibre, il faut résoudre l'équation de Schrödinger

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H\right) \Psi = 0, \tag{51.14}$$

dans laquelle

$$H = H_{el}\{\rho_n^{(0)}\} + \Xi, \tag{51.15}$$

$$H_{el}\{\rho_n^{(0)}\} = \sum_n \{[\Delta\mathscr{E} - D - G|a_n(t)|^2] B_n^+ B_n - L[B_n^+ B_{n+1} + B_{n+1}^+ B_n]\},$$

$$\Xi \equiv U\{\rho_n^{(0)}\} + T\{\dot{\rho}_n^{(0)}\} = \frac{1}{2} \sum_n \left\{F\left[\sum_{l=n}^{\infty} \frac{d}{dt} |a_n(t)|^2\right]^2 + G|a_n(t)|^4\right\},$$

où

$$G \equiv \frac{s^2 D^2}{2wa^2}, \quad F \equiv \frac{mG}{2w}. \tag{51.16}$$

Lorsque la rigidité du réseau augmente ($w \to \infty$) les deux grandeurs G et F tendent vers zéro.

Substituons les valeurs (51.15) et (51.11) dans (51.14); nous obtenons l'équation

$$\sum_n \Big\{-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_n(t) + [\Delta\mathscr{E} - D - \Xi] a_n(t) - \\ - L[a_{n+1}(t) + a_{n-1}(t)] - G|a_n(t)|^2 a_n(t)\Big\} B_n^+ |0\rangle = 0.$$

Comme l'ensemble formé par les fonctions $B_n^+ |0\rangle$ est complet et orthogonal, cette dernière équation entraîne l'équation qui sert au calcul de $a_n(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} + L[a_{n+1}(t) + a_{n-1}(t)] - \\ - [\Delta\mathscr{E} - D - \Xi] a_n(t) + G|a_n(t)|^2 a_n(t) = 0. \tag{51.17}$$

Introduisons la coordonnée sans dimension $\xi = r/a$ et passons dans (51.17) à l'approximation des grandes longueurs d'onde

$$a_n(t) \to \varphi(\xi, t), \text{ de telle sorte que } \varphi(n, t) = a_n(t),$$

$$\varphi(\xi+1, t) + \varphi(\xi-1, t) \approx 2\varphi(\xi, t) + \frac{\partial^2 \varphi(\xi, t)}{\partial \xi^2}.$$

L'équation (51.17) se transforme alors pour donner une équation non linéaire de la forme

$$i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}+L\frac{\partial^2\varphi}{\partial\xi^2}-\lambda\varphi+G\,|\,\varphi\,|^2\varphi=0, \tag{51.18}$$

où la quantité

$$\lambda\equiv\Delta\mathscr{E}-D-2L+\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}d\xi\left\{F\left[\int\limits_{\xi}^{\infty}d\eta\frac{\partial}{\partial t}\,|\,\varphi(\eta,\ t)\,|^2\right]^2+\right.$$

$$\left.+G\,|\,\varphi(\xi,\ t)\,|^4\right\}. \tag{51.19}$$

La solution normée de l'équation (51.18) se présente sous la forme d'une onde solitaire (solitary wave) pour chaque valeur des paramètres $v\geqslant 0$ et ξ_0:

$$\varphi_v(\xi,\ t)=\frac{\sqrt{\frac{\mu}{2}}\exp\left\{i\left[\frac{\hbar v}{2L}(\xi-\xi_0)-\Omega t\right]\right\}}{\operatorname{ch}|\mu(\xi-\xi_0-vt)|}, \tag{51.20}$$

où

$$\mu=\frac{G}{4L}=\frac{s^2D}{8wa^2L}, \tag{51.21}$$

$$\hbar\Omega=\Delta\mathscr{E}-D-2L-\frac{G^2}{48L}+\frac{M^*a^2v^2}{2},$$

$$M^*=m_0^*+m_d^*=\frac{\hbar^2+GF/6}{2La^2} \tag{51.22}$$

est la masse effective de l'excitation, se propageant dans le cristal à la vitesse $V=av$; $m_0^*=\hbar/2La^2$ est la masse effective de l'excitation dans le cristal rigide (molécules fixes aux nœuds du réseau); $m_d^*=mG^2/24Lwa^2$ est une masse effective supplémentaire due à la déformation locale du réseau au voisinage de l'excitation. Cette masse est directement proportionnelle à la masse moléculaire (m) et inversement proportionnelle à l'interaction résonante (L) et au cube du module de rigidité (w) du réseau cristallin. Ainsi, lorsque la rigidité augmente ($w\to\infty$), la masse effective supplémentaire m_d^* tend vers zéro.

D'après (51.20) l'excitation du cristal est localisée dans la région $\xi=\xi_0+vt$. A chaque valeur de v correspond une énergie d'excitation $\hbar\Omega$, définie par (51.22). A la valeur $v=0$ correspond une excitation immobile d'énergie $\Delta\mathscr{E}-D-2L-G^2/48L$. Cette énergie est inférieure à l'énergie $\Delta\mathscr{E}-D-2L$ des excitations de grande longueur d'onde du cristal rigide ($w\to\infty$). Ainsi la localisation de l'excitation est énergétiquement avantageuse si la vitesse de transfert de l'excitation vérifie l'inégalité

$$av<\sqrt{G^2/(24m^*L)}.$$

En utilisant (51.13), nous trouvons que, dans la région d'excitation, les distances d'équilibre intermoléculaires diminuent de

$$\rho(\xi, t) = \frac{\mu \sqrt{G/2w}}{2\,\mathrm{ch}^2[\mu(\xi - \xi_0 - vt)]}, \qquad (51.23)$$

où μ est défini par l'expression (51.21). Cette variation sensible de la distance intermoléculaire occupe une région du cristal d'étendue

$$a\Delta\xi = a\pi/\mu = 4\pi La/G$$

autour du point $a(\xi_0 + vt)$. Cette région se propage dans le réseau cristallin à vitesse constante. La valeur moyenne de la distance intermoléculaire dans cette région est égale à

$$a(1 - 0{,}3\mu\sqrt{G/2w}).$$

A l'opposé des excitons libres dans les cristaux tridimensionnels, décrits par des paquets d'ondes, les excitations des cristaux unidimensionnels décrits par les fonctions (51.20) ne « s'étalent » pas au cours du temps, mais conservent leur forme. C'est pourquoi ces excitations peuvent être appelées *excitons particulaires* ou *solitons*.

Pour des valeurs très faibles du paramètre μ, défini par l'expression (51.21), c'est-à-dire pour un réseau rigide, présentant de grandes interactions résonantes et une faible variation des forces d'interaction consécutive à l'excitation d'une molécule, la fonction (51.20) peut être décrite par une onde monochromatique simple

$$\varphi_0(\xi, t) \approx \sqrt{\frac{\mu}{2}} \exp\left\{i\left[\frac{\hbar v}{2L}(\xi - \xi_0) - \Omega t\right]\right\}, \quad \mu \ll 1. \qquad (51.24)$$

Dans ce cas limite, l'excitation n'est pratiquement pas localisée.

L'étude précédente ne tient pas compte des processus de relaxation des états excitoniques dus aux interactions avec les vibrations de réseau *). On peut formellement tenir compte de ces effets en remplaçant l'énergie d'excitation (51.22) par la valeur complexe $\hbar\Omega - i\hbar\gamma$. Dans l'expression (51.20) apparaît alors un facteur diminuant exponentiellement avec le temps $\exp(-\gamma t)$. Ce facteur définit la durée de vie moyenne d'excitation $(2\gamma)^{-1}$. Il est évident que la grandeur γ doit dépendre du paramètre v définissant la vitesse du soliton.

Une déformation locale d'un cristal unidimensionnel, se propageant le long du cristal couplée à une excitation, peut jouer un rôle très important dans certains processus biologiques. Les molé-

*) Nous avons supposé en outre que la déformation de la chaîne accompagnait sans inertie le déplacement de l'excitation. Une théorie ne tenant pas compte de cet effet a été développée par Kislukha et l'auteur (JETP 71, 293 (1976)). On montre que l'approximation dont il est question est valable tant que la vitesse du soliton est inférieure à la vitesse du son longitudinal $V_{ac} = \sqrt{w/M}$. L'énergie du soliton tend vers l'infini lorsque sa vitesse V tend vers la vitesse du son V_{ac}. C'est pourquoi pour toutes les valeurs finies de l'énergie du soliton, la condition $V \ll V_{ac}$ est réalisée.

cules protéiques, entrant dans la composition des organismes vivants, présentent souvent de longues portions en hélice α, dans lesquelles se répètent les groupes atomiques peptidiques $-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{\|}{O}}{C}-$. Par exemple la molécule de myosine, qui entre dans la composition des fibrilles des muscles striés, a un poids moléculaire voisin de 500 000 et présente des portions spiralées α de $\sim$ 1700 Å. Par certains côtés, ces molécules peuvent être considérées comme des « cristaux moléculaires» unidimensionnels. Les excitations « intramoléculaires » du groupe peptidique (par exemple la vibration de valence à 1660 cm^{-1} entre les atomes C et O) présentent un moment de transition électrique de valeur importante. C'est pourquoi les excitations moléculaires correspondantes doivent avoir le caractère de solitons, c'est-à-dire qu'elles se déplacent le long de la molécule protéique avec une déformation locale. Cette représentation a été utilisée par l'auteur [342, 343] pour tenter d'expliquer le mécanisme de la contraction musculaire à l'échelle moléculaire.

51.2. Déformation d'un cristal moléculaire tridimensionnel. Etudions pour simplifier un cristal tridimensionnel optiquement isotrope à une molécule par maille élémentaire. Pour expliquer les conditions de formation d'excitations localisées dans un cristal tridimensionnel idéal, il suffit d'étudier les excitations stationnaires immobiles d'énergie minimale. Par conséquent on peut négliger l'énergie cinétique du mouvement des molécules.

Dans l'approximation des plus proches voisins, l'énergie potentielle d'interaction des molécules est égale à

$$\sum_{n} u(\Delta \mathbf{r}_n),$$

$\Delta \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{n+a} - \mathbf{r}_n$, $a_x = a_y = a_z = a$ est la constante du réseau; $\mathbf{r}_n$ est le rayon vecteur de la molécule n. Dans l'état fondamental du cristal $|0\rangle$ (sans excitation électronique)

$$\left\{\frac{\partial u(\Delta r_{ni})}{\partial(\Delta r_{ni})}\right\}_{\Delta r_{ni}=a} = 0.$$

Dans l'état $|\Psi\rangle$ correspondant à une excitation électronique, la distance entre molécules varie de

$$\Delta r_n = a - \rho_n. \tag{51.25}$$

Dans l'approximation harmonique l'énergie potentielle d'interaction des molécules varie d'une valeur égale à

$$\Delta U = w \sum_{n} \rho_n^2, \tag{51.26}$$

où

$$w = \frac{1}{2}\left\{\frac{\partial^2 u(\Delta x_n)}{\partial(\Delta x_n)^2}\right\}_{\Delta x_n = a} \tag{51.26a}$$

est un coefficient, caractérisant l'élasticité du réseau cristallin.

D'après l'approximation (51.8), l'hamiltonien de l'excitation électronique s'écrit

$$H_{el}(\{\rho_n\}) = \sum_n [\Delta\mathscr{E} - (1 + s\sum_x \rho_{nx} a^{-1})\, D]\, B_n^+ B_n + \\ + \sum'_{n,\,m} M_{nm} B_n^+ B_m. \tag{51.27}$$

Etudions les états du cristal décrits par la fonction

$$\Psi = \sum_n a_n B_n^+ \mid 0\rangle, \quad \sum_n \mid a_n \mid^2 = 1. \tag{51.28}$$

Pour un choix fixé de valeurs de a_n, nous trouvons

$$\langle\Psi \mid H_{el} \mid \Psi\rangle = \sum_n [\Delta\mathscr{E} - (1 + s\sum_x \rho_{nx} a^{-1})\, D]\, a_n^* a_n + \\ + \sum'_{n,\,m} M_{nm} a_n^* a_m, \quad D > 0.$$

Cette fonction vient compléter l'énergie potentielle (51.26), et permet de déterminer les nouvelles positions d'équilibre des molécules du cristal excité.

Ces nouvelles positions d'équilibre sont caractérisées par les vecteurs

$$\rho^0_{n,x} = \frac{sD}{2aw} \mid a_n \mid^2, \tag{51.29}$$

définis par la condition de minimum de la fonction

$$\langle\Psi \mid H_{el} \mid \Psi\rangle + \Delta U$$

pour un choix fixé des a_n.

Substituons les valeurs (51.29) dans (51.27) et (51.26). Nous obtenons l'opérateur énergie totale du cristal (sans tenir compte de l'énergie cinétique du mouvement des molécules)

$$H = H_{el}(\{\rho_n^{(0)}\}) + \Delta U(\{\rho_n^{(0)}\}), \tag{51.30}$$

où

$$H_{el}(\{\rho_n^{(0)}\}) = \sum_n (\Delta\mathscr{E} - D - G \mid a_n \mid^2) B_n^+ B_n + \sum_{n,\,m} M_{nm} B_n^+ B_m, \tag{51.31}$$

$$\Delta U(\{\rho_n^{(0)}\}) = \frac{1}{2} G \sum_n \mid a_n \mid^2 \equiv \Xi, \tag{51.32}$$

$$G \equiv \frac{3s^2 D^2}{2a^2 w}. \tag{51.33}$$

La valeur des coefficients a_n définissant l'état (51.28) adapté aux nouvelles positions des molécules est donnée par la condition

$$E = \min J(\{a_n\}),$$

où la fonction

$$J(\{a_n\}) \equiv \langle \Psi \mid H \mid \Psi \rangle =$$

$$= \sum_n a_n^* (\Delta\mathscr{E} - D + \Xi - G \mid a_n \mid^2) a_n + \sum_{n,\, m} a_n^* M_{nm} a_m. \quad (51.34)$$

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, les coefficients a_n peuvent être remplacés par des fonctions réelles de $\mathbf{r}$ faiblement variables, c'est-à-dire

$$\mid a_n \mid^2 \to \varphi^2(\mathbf{r}). \quad (51.35)$$

En utilisant l'égalité

$$\sum_n \ldots = \frac{1}{v} \int_{Nv} \ldots d^3r, \quad v = a^3, \quad (51.36)$$

on peut passer de la sommation sur n à l'intégration sur le volume Nv du cristal (comprenant N mailles élémentaires). Il convient alors de poser

$$\sum_{m(\neq n)}{}' M_{nm} a_m \to \left[-L - \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right] \varphi(\mathbf{r}), \quad (51.37)$$

où

$$L = -\sum_{m(\neq 0)} M_{0n},$$
$$m^* = -\hbar^2 \left(\sum_{n \neq 0} n_x^2 M_{0n} \right)^{-1} \quad (51.38)$$

est la masse effective de l'exciton libre. Dans un cristal cubique (isotrope) dans l'approximation des plus proches voisins, la largeur de la bande excitonique est égale à $2L$, et la masse effective est $m^* = \hbar^2/a^2 L$.

Utilisant les expressions (51.35) à (51.37) on peut transformer la fonction (51.34), qui devient

$$J\{\varphi(\mathbf{r})\} = \frac{1}{v} \int_{Nv} \varphi(\mathbf{r}) \times$$

$$\times \left[\Delta\mathscr{E} - L - D + \Xi - G\varphi^2(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right] \varphi(\mathbf{r})\, d^3r. \quad (51.39)$$

Compte tenu de (51.28) et (51.32), on peut écrire

$$\frac{1}{v} \int_{Nv} \varphi^2(\mathbf{r})\, d^3r = 1, \quad (51.40)$$

$$\Xi \equiv \frac{G}{2v} \int_{Nv} \varphi^4(\mathbf{r})\, d^3r. \quad (51.41)$$

Etudions la valeur de la fonction (51.4) pour une distribution homogène de l'excitation sur tout le cristal (exciton libre). Dans ce cas, d'après la condition de normalisation (51.40) $\varphi(\mathbf{r}) = N^{-1/2}$. Substituons cette valeur dans (51.39)

$$J(N^{-1/2}) = \Delta\mathscr{E} + D - L - G(2N)^{-1}. \qquad (51.42)$$

Dans cet état la déformation du réseau est homogène. La constante de réseau diminue de $sD/2waN$ (d'après (51.25) et (51.29)), cette valeur tendant vers zéro lorsque N tend vers l'infini.

Cherchons l'extrémum de la fonction (51.39) pour des états à symétrie sphérique en utilisant comme fonction d'essai

$$\varphi(r) = \frac{A}{\operatorname{ch}\xi(r-r_0)}, \quad 0 \leqslant r - r_0' < \infty, \qquad (51.43)$$

où ξ est un paramètre variationnel de dimension inverse d'une longueur. Les conditions de normalisation imposent $A^2 = 3v\mu^2\pi^{-3}$. Utilisons l'identité

$$\int \varphi\nabla^2\varphi\, d^3r = -\int (\nabla\varphi)^2\, d^3r,$$

l'expression (51.41) et l'égalité $La^2 = \hbar^2/m^*$ pour transformer la fonction (51.39):

$$J(\xi) = \Delta\mathscr{E} - L - D - \frac{2\pi G}{a^3}\int_0^\infty \varphi^4(r)\, r^2\, dr + \frac{2\pi L}{a}\int_0^\infty (\nabla\varphi)^2\, r^2\, dr.$$

Substituons dans cette expression la valeur (51.43) et effectuons l'intégration:

$$J(\xi) - (\Delta\mathscr{E} - L - D) = \frac{\pi^2+12}{6\pi^2}a^2\xi^2 L - \frac{\pi^2-6}{\pi^5}a^3\xi^3 G \approx$$

$$\approx 0{,}37a^2\xi^2 L - 0{,}013a^3\xi^3 G. \qquad (51.44)$$

Lorsque la masse effective de l'exciton est positive ($L > 0$) les extréma de $J(\xi)$ correspondent aux valeurs

$$\xi_1 = 0 \text{ et } \xi_2 = \frac{\pi^3(\pi^2+12)L}{9(\pi^2-6)aG} \approx \frac{19L}{aG}. \qquad (51.45)$$

La valeur $\xi_1 = 0$ correspond à une distribution homogène de l'excitation dans un cristal infini. Bien entendu, l'énergie de cette excitation

$$E_1 = J(\xi_1) = \Delta\mathscr{E} - L - D \qquad (51.46)$$

coïncide avec l'énergie de l'exciton libre au voisinage du bord inférieur de la bande excitonique ($k = 0$). La valeur ξ_2 correspond à la localisation de l'excitation dans une sphère de rayon

$$R \approx \frac{\pi}{\xi_2} = \frac{aG}{19L}.$$

L'énergie de cette excitation

$$E_2 = J(\xi_2) = E_1 + \frac{\pi^4(\pi^2+12)^3 L^3}{1458(\pi^2-6)^2 G^2} \approx E_1 + 44\frac{L^3}{G^2} \qquad (51.47)$$

est plus élevée que (51.46). Par conséquent la localisation sphérique de l'excitation n'est pas avantageuse du point de vue énergétique. Cependant, lorsque ξ augmente au-delà de ξ_2, l'énergie d'excitation diminue. Pour des valeurs importantes de ξ (R petit), la localisation devient avantageuse. Le passage de l'excitation distribuée uniformément sur tout le cristal à l'excitation localisée sphérique nécessite une certaine énergie d'activation (barrière énergétique). Il ne faut pas enfin perdre de vue que lorsque ξ augmente, l'approximation du cristal continu, que nous utilisons ici, perd son sens.

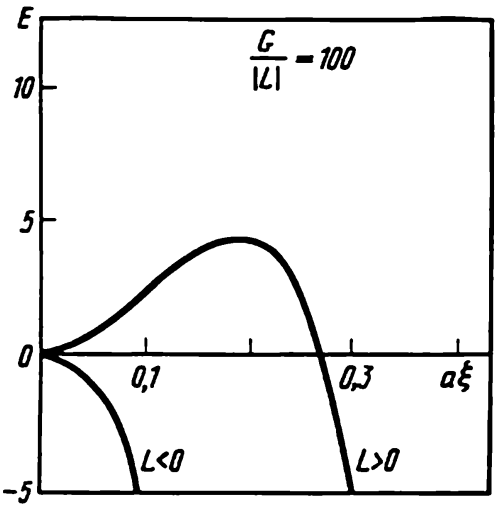


Fig. 66. Variation de l'énergie excitonique pour une localisation sphérique dans un cristal tridimensionnel.

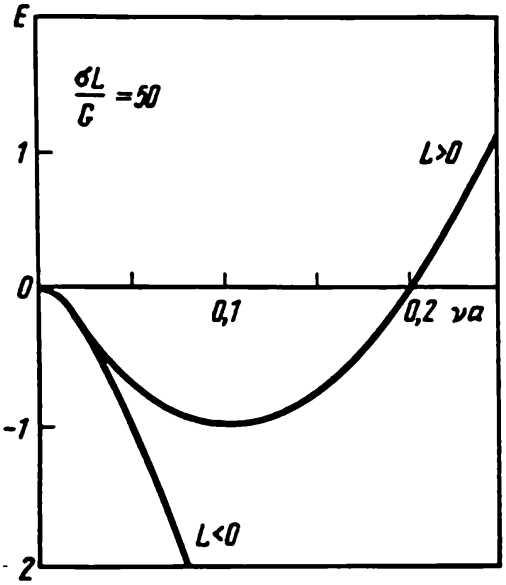


Fig. 67. Variation d'énergie de l'exciton pour une localisation de l'excitation dans un plan d'un cristal tridimensionnel.

Pour des excitons de masse effective négative, l'énergie d'excitation diminue lorsque $\xi > 0$ augmente. Par conséquent la localisation de l'excitation est toujours avantageuse. La figure 66 illustre les résultats obtenus. Sur cette figure on a représenté les variations de la fonction $\Phi(\alpha\xi) \equiv 10^3 \frac{J(\xi)-(\Delta\mathcal{E}-L-D}{|L|}$ en fonction de la grandeur sans dimension $a\xi$ pour la valeur $G/|L| = 100$.

Nous avons montré que la localisation sphérique de l'excitation dans un cristal isotrope était désavantagée par rapport à l'excitation uniforme de tout le cristal. Ceci n'exclut pas cependant la possibilité d'une localisation de symétrie différente. Prenons le cas par exemple d'une localisation entre deux plans parallèles.

Dans ce but, pour étudier les valeurs de la fonction (51.39) choisissons une fonction d'essai de la forme

$$\varphi(x, y, z) = \frac{B}{\operatorname{ch} \nu (x - x_0)}. \tag{51.48}$$

Supposons que le cristal a une forme cylindrique, de surface de base $a^2\sigma$ et de hauteur infinie dirigée selon l'axe des x. Les conditions de normalisation (51.40) imposent $A^2 = \nu a/2\sigma$. Dans ces conditions la fonction (51.39) devient

$$J(\nu) = \Delta\mathscr{E} - D - L - \frac{\nu a G}{6\sigma} + \frac{1}{6}\nu^2 a^2 L. \tag{51.49}$$

Lorsque la masse effective de l'exciton est positive ($L > 0$), les valeurs extrémales de la fonction (51.47) correspondent à

$$\nu_1 = 0, \quad \nu_2 = G/2\sigma a L. \tag{51.50}$$

La valeur $\pi/\nu_2 = 2\pi a L/G$ détermine l'« épaisseur » de la couche cristalline correspondant à la zone excitée et déformée du réseau. La localisation de l'excitation dans cette zone est favorable énergétiquement, puisque pour la valeur ν_2 l'énergie du cristal correspondant à l'excitation locale

$$J(\nu_2) = \Delta\mathscr{E} - D - L - G^2/24\sigma^2 L$$

est inférieure à l'énergie $\Delta\mathscr{E} - D - L$ de l'exciton libre. Cependant pour une grande surface d'excitation (σ grand), cette différence est faible.

Pour un exciton de masse effective négative, les états libres de l'exciton sont instables.

La figure 67 illustre les calculs effectués. On a représenté les variations de la fonction $\Phi(\nu a) = \frac{J(\nu) - (\Delta\mathscr{E} - D - L)}{|L|}$ pour des excitations de masses effectives positive et négative et pour $\sigma L/G = 50$.

§ 52. Interaction exciton-phonon dans les cristaux ioniques

Dans les cristaux ioniques, les excitations collectives sans transfert de charge sont appelées *excitons de Wannier-Mott*. Ils se présentent comme des états liés électron-trou. Ces excitons ont été étudiés au § 43, mais nous n'avons pas tenu compte des interactions avec les phonons.

Etudions maintenant cette interaction des excitons avec les vibrations de réseau dans les cristaux ioniques. Cette interaction conduit à l'absorption « vraie » de la lumière par les excitons, définit les formes de raies d'absorption et de luminescence et modifie profondément la structure interne des excitons. Ainsi, pour une liaison

exciton-phonon forte, le caractère du mouvement excitonique change sensiblement. En raison de l'émission et de l'absorption de phonons, le vecteur d'onde et l'énergie de l'exciton varient et les états correspondants ne sont plus stationnaires.

Nous avons montré au chapitre III que les vibrations de réseau dans les cristaux ioniques présentaient toute une série de particularités dues aux charges ioniques. Dans les cristaux ioniques de permittivité élevée, les rayons de Bohr des excitons sont nettement supérieurs à la constante de réseau. Ceci permet d'étudier l'interaction exciton-phonon comme deux interactions indépendantes: celle de l'électron et celle du trou avec les phonons. Dans cette approximation l'hamiltonien de l'exciton en interaction avec les vibrations de réseau peut s'écrire

$$H = H_{ex} + H_{vib} + H_{int}, \tag{52.1}$$

où

$$H_{ex} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_t}\Delta_t - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} \tag{52.2}$$

est l'hamiltonien de l'exciton libre; m_e, m_t, $\mathbf{r}_e$, $\mathbf{r}_t$, Δ_e et Δ_t sont respectivement les masses effectives, les coordonnées et les opérateurs de Laplace des électrons et des trous;

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_t \tag{52.3}$$

est la coordonnée relative;

$$H_{vib} = \hbar \sum_{s,\,\mathbf{q}} \Omega_s(\mathbf{q})\, b^+_{\mathbf{q}s} b_{\mathbf{q}s} \tag{52.4}$$

est l'opérateur vibration de réseau; s est l'indice de la branche de vibration, $\mathbf{q}$ est le vecteur d'onde;

$$H_{int} = \frac{1}{V\sqrt{N}} \sum_{s,\,\mathbf{q}} F_s(\mathbf{q})\,[b_{\mathbf{q}s} + b^+_{-\mathbf{q},\,s}] = \sum_s H^{(s)}_{int} \tag{52.5}$$

est l'opérateur d'interaction de l'exciton et des phonons. Ici

$$F_s(\mathbf{q}) = w_e(s,\ \mathbf{q})\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_e} - w_t(s,\ \mathbf{q})\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_t}, \tag{52.6}$$

où w_e $(s,\ \mathbf{q})$ et w_t $(s,\ \mathbf{q})$ sont des fonctions (à définir plus loin) caractérisant l'interaction de l'électron et du trou avec les phonons de la branche s.

Les valeurs propres et les fonctions propres de l'opérateur excitonique (52.2) sont données par les expressions (voir § 43)

$$E_{\mathbf{k},\,\lambda} = E_g + E_\lambda + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}, \tag{52.7}$$

où

$$m = m_e + m_t, \tag{52.7a}$$

$$|\,\mathbf{k},\ \lambda\rangle = \frac{1}{V\sqrt{V}}\,\varphi_\lambda(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}), \tag{52.8}$$

V est le volume du cristal;

$$\rho = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_t \mathbf{r}_t}{m_e + m_t} \tag{52.9}$$

est la coordonnée du centre de gravité de l'exciton;

$$\mathbf{r}_e = \rho + \frac{m_t}{m}\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_t = \rho - \frac{m_e}{m}\mathbf{r}. \tag{52.10}$$

E_g est l'énergie de la bande interdite, E_λ et $\varphi_\lambda(\mathbf{r})$ l'énergie et la fonction d'onde des états internes de l'exciton.

En particulier, dans l'état excitonique interne fondamental $\lambda = 0$ et

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a_{ex}}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}}{a_{ex}}\right), \quad E_0 = -\frac{\mu e^4}{2\varepsilon_0^2 \hbar^2}, \tag{52.11}$$

où $\mu = \frac{m_e m_t}{m}$ est la masse réduite de l'électron et du trou,

$$a_{ex} \equiv \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

est le rayon de Bohr de l'exciton.

Les opérateurs (52.2) et (52.5) sont écrits dans la représentation des coordonnées. Il faut souvent connaître leur forme dans la représentation des nombres d'occupation des états excitoniques $\mathbf{k}$, λ. Utilisons la règle générale de transformation (§ 21), en introduisant les fonctions opératorielles

$$\Psi(\mathbf{r}, \rho) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} B_{\mathbf{k}\lambda} \mid \mathbf{k}, \lambda\rangle, \tag{52.12}$$

où $B^+_{\mathbf{k}\lambda}$, $B_{\mathbf{k}\lambda}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'exciton dans l'état $\mathbf{k}\lambda$, $B^+_{\mathbf{k}\lambda} B_{\mathbf{k}\lambda}$ sont les opérateurs des nombres d'occupation, de valeurs propres $N_{\mathbf{k}\lambda} = 0, 1, \ldots$ Dans la représentation des nombres d'occupation, les opérateurs (52.2) et (52.5) s'expriment par

$$\hat{H}_{ex} = \langle \hat{\Psi} \mid H_{ex} \mid \hat{\Psi} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} E_{\mathbf{k}\lambda} B^+_{\mathbf{k}\lambda} B_{\mathbf{k}\lambda}, \tag{52.13}$$

$$\hat{H}_{int} \equiv \langle \hat{\Psi} \mid H_{int} \mid \hat{\Psi} \rangle = \sum_{\lambda, \lambda_1} \sum_{s, \mathbf{q}, \mathbf{k}} F^{(s)}_{\lambda_1 \lambda}(\mathbf{q})\, B^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda_1} B_{\mathbf{k}, \lambda} (b_{\mathbf{q}s} - b^+_{-\mathbf{q}, s}), \tag{52.14}$$

où

$$F^{(s)}_{\lambda_1 \lambda}(\mathbf{q}) = w^{(s)}_e(\mathbf{q})\, I^{(e)}_{\lambda_1 \lambda}(\mathbf{q}) - w^{(s)}_t(\mathbf{q})\, I^{(t)}_{\lambda_1 \lambda}(\mathbf{q}), \tag{52.15}$$

$$I^{(e)}_{\lambda_1 \lambda}(\mathbf{q}) = \int \varphi^*_{\lambda_1}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{q}_e \mathbf{r}} \varphi_\lambda(\mathbf{r})\, d^3 r,$$

$$I^{(t)}_{\lambda_1 \lambda}(\mathbf{q}) = \int \varphi^*_{\lambda_1}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{q}_t \mathbf{r}} \varphi_\lambda(\mathbf{r})\, d^3 r, \tag{52.16}$$

sachant que

$$\mathbf{q}_e = \frac{m_t}{m}\mathbf{q}, \quad \mathbf{q}_t = \frac{m_e}{m}\mathbf{q}. \tag{52.16a}$$

En particulier, les éléments matriciels diagonaux dans l'état excitonique interne fondamental (lorsque $qa_{ex} < 1$) s'expriment simplement :

$$I_{00}^{(e,\,t)}(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{2\pi a_{ex}^3}\int \exp\left(-\frac{2\rho}{a_{ex}}\right)\exp\left(i\rho\mathbf{q}_{e,\,t}\right)d^3r = \left[1+\frac{1}{4}\mathbf{q}_{e,\,t}^2 a_{ex}^2\right]^{-2}. \tag{52.17}$$

Ainsi les fonctions $I_{00}^{(e)}(\mathbf{q})$ et $I_{00}^{(t)}(\mathbf{q})$ sont les transformées de Fourier de la densité de probabilité (spatiale) des électrons et des trous dans l'état excitonique interne fondamental.

52.1. Interaction des excitons avec les phonons acoustiques. L'interaction des excitons avec les phonons acoustiques a été étudiée par Anselm et Firsov [344]. Dans ce cas, l'interaction est possible seulement avec la branche acoustique longitudinale. Les fonctions $w_i^{(a)}(\mathbf{q})$, pour de petites valeurs du vecteur d'onde $\mathbf{q}$, sont déterminées par les potentiels de déformation

$$w_e^{(a)}(\mathbf{q}) = -\sigma_e\sqrt{\frac{\hbar\,|\,\mathbf{q}\,|}{2NMc_a}}, \quad w_t^{(a)}(\mathbf{q}) = -\sigma_t\sqrt{\frac{\hbar\,|\,\mathbf{q}\,|}{2NMc_a}},$$

où M est la masse des ions de la maille élémentaire ; N le nombre de mailles élémentaires dans le cristal ; σ_e et σ_t sont des paramètres homogènes à une énergie et caractérisant l'intensité de l'interaction. Pour de nombreux cristaux non métalliques, leur valeur est située dans l'intervalle de 1 à 10 eV. Ainsi pour de petits $\mathbf{q}$, la fonction $F_0^{(a)}(\mathbf{q}) \equiv F_{00}^{(a)}(\mathbf{q})$ dans (52.4) est proportionnelle à $\sqrt{|\,\mathbf{q}\,|}$, comme pour l'interaction des phonons avec les excitons moléculaires.

L'interaction exciton-phonon acoustique est caractérisée par le paramètre sans dimension

$$g_{ac} = \frac{m^2(\sigma_e-\sigma_t)^2 v}{Mc_a\hbar^3}, \tag{52.18}$$

v est le volume de la maille élémentaire. D'habitude $\sigma_e > \sigma_t$. La valeur g_{ac} est égale à $2 \cdot 10^{-2}$ pour les cristaux dont les valeurs de $\sigma_e - \sigma_t \approx 5$ eV ; $M/v \approx 5$ g/cm^3, $m = 10^{-27}$ g, $c_a \approx 5 \cdot 10^5$ cm/s.

L'interaction exciton-phonon modifie la forme et la position de la bande excitonique et rend les états excitoniques non stationnaires. Lorsque l'interaction est faible ($g_{ac} \ll 1$) on peut étudier les effets par la méthode des perturbations. Anselm et Firsov [344] ont utilisé cette méthode pour calculer le libre parcours moyen de l'exciton $|\,0\mathbf{k}\rangle$, sans changement de son état interne ; les auteurs

ne tiennent compte que des transitions quantiques à l'intérieur d'une même bande excitonique correspondant à l'état fondamental (interne) de l'exciton ($\lambda_1 = \lambda = 0$). Dans ce cas, conformément à la règle d'or de Fermi, les probabilités d'émission et d'absorption d'un phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ dans l'unité de temps sont

$$W_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\,\mathbf{k}} = \frac{\pi\Phi(\mathbf{q})\,q}{NMc_a}(n_{\mathbf{q}}+1)\,\delta(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}-E_{\mathbf{k}}+\hbar c_a q),$$
$$W_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\,\mathbf{k}} = \frac{\pi\Phi(\mathbf{q})\,q}{NMc_a}n_{\mathbf{q}}\delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}-E_{\mathbf{k}}-\hbar c_a q), \tag{52.19}$$

où

$$E_{\mathbf{k}} = E_g + E_0 + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}$$

est l'énergie de l'exciton ;

$$\Phi(\mathbf{q}) = \left[\frac{\sigma_e}{\left(1+\frac{1}{4}a_{ex}^2\mathbf{q}_e^2\right)^2} - \frac{\sigma_t}{\left(1+\frac{1}{4}a_{ex}^2\mathbf{q}_t^2\right)^2}\right]. \tag{52.20}$$

Lorsque les masses de l'électron et du trou sont égales, cette fonction devient

$$\Phi(\mathbf{q}) = (\sigma_e-\sigma_t)^2\left[1+\frac{1}{4}a_{ex}^2\mathbf{q}^2\right]^{-4}. \tag{52.20a}$$

En utilisant (52.19), on peut calculer le temps de relaxation de l'impulsion $\tau_{\mathbf{k}}$, qui, conformément à (34.44), est déterminé par l'expression

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}} = -\sum_{\mathbf{q}}\frac{\mathbf{qk}}{\mathbf{k}^2|\,\mathbf{q}\,|}(W_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\,\mathbf{k}}+W_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\,\mathbf{k}}). \tag{52.21}$$

Dans ces conditions le libre parcours moyen d'un exciton de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est égal à

$$\Lambda_{\mathbf{k}} = \hbar k\tau_{\mathbf{k}}/m.$$

On trouvera les détails du calcul dans [344].

Si, dans (52.19), on remplace $n_{\mathbf{q}}$ par sa valeur moyenne, pour des valeurs de $\mathbf{k}$ et de la température Θ vérifiant l'inégalité

$$\hbar c_a k \ll \Theta \tag{52.22}$$

le libre parcours moyen de l'exciton, dû aux interactions avec les phonons acoustiques, est égal à

$$\Lambda_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi Mc_a^2\hbar^4\mathbf{k}^4}{m^2v\Theta}\Big/\int_0^{2k}\Phi(\mathbf{q})\,q^3\,dq, \tag{52.23}$$

où v est le volume de la maille élémentaire. Dans ce cas le libre parcours moyen de l'exciton est inversement proportionnel à la

température. Lorsque l'énergie de l'exciton est petite, seules les petites valeurs de $\mathbf{q}$ contribuent notablement à l'intégrale (52.23). On peut alors poser $\Phi(\mathbf{q}) \approx (\sigma_e - \sigma_t)^2$ et

$$\Lambda_0 = \frac{\pi M c_a^2 \hbar^4}{m^2 v \Theta (\sigma_e - \sigma_t)^2}.$$

Lorsque l'énergie de l'exciton augmente, le libre parcours moyen doit dépendre de l'énergie. Le caractère de cette variation est déterminé par les valeurs de σ_e, σ_t, m_e et m_t qui définissent la fonction $\Phi(\mathbf{q})$.

Une analyse théorique détaillée de la forme des raies d'absorption de la lumière dues à la formation d'excitons de Wannier-Mott a été réalisée par Toyozawa [176, 177].

Ces travaux montrent que pour une liaison exciton-phonons acoustiques faible ($g_{ac} \ll 1$), dans l'« approximation à un phonon » la forme de la raie d'absorption est lorentzienne, de demi-largeur $\hbar\Gamma(0)$ (si $\Gamma(\mathbf{k})$ est l'inverse de la durée de vie de l'exciton, de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, et si on peut négliger sa dépendance en fréquence ω). Pour les hautes températures $\hbar\Gamma(0)$ est proportionnel à $g_{ac}T$ (où T est la température absolue, g_{ac} le paramètre sans dimension (52.18)). Pour une liaison forte ($g_{ac} > 1$) la forme de la raie est gaussienne, et sa largeur est proportionnelle à $\sqrt{g_{ac}T}$.

La forme de la raie d'absorption

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\eta + \gamma(0, \omega)}{[\omega - \omega(0) - \Delta(0, \omega)]^2 + [\eta + \gamma(0, \omega)]^2} \qquad (52.24)$$

a été introduite au § 48. Dans le cas étudié ici, l'opérateur d'interaction est donné par l'expression (52.14), la fréquence $\omega(0)$ est égale à $\frac{1}{\hbar}\left[E_g - \frac{\mu e^4}{2\varepsilon_0 \hbar^2}\right]$, les fonctions $\Delta(0, \omega)$ et $\gamma(0, \omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de l'opérateur de masse $M(k, \tilde{\omega})$ pour $\mathbf{k}$ nul. Dans l'approximation à un phonon, l'opérateur de masse est (voir (48.12a))

$$M(0, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} |F_{ac}(\mathbf{q})|^2 \left[\frac{1 + \bar{n}_{\mathbf{q}}}{\tilde{\omega} - \omega(\mathbf{q}) - \Omega_0(\mathbf{q})} + \frac{\bar{n}_{\mathbf{q}}}{\tilde{\omega} - \omega(\mathbf{q}) + \Omega_0(\mathbf{q})}\right].$$

$$\tilde{\omega} = \omega + i\eta, \qquad (52.25)$$

où

$$F_{ac}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar |\mathbf{q}|}{2MNc_a}} [\sigma_t I_{00}^{(t)}(\mathbf{q}) - \sigma_e I_{00}^{(e)}(\mathbf{q})]. \qquad (52.25a)$$

Limitons-nous aux processus de diffusion à l'intérieur de la première bande excitonique. La forme explicite de la dépendance $A(\omega)$ en fonction de la fréquence ω et de la température est déterminée par un grand nombre de paramètres : m_e, m_t, ε_0, σ_e, σ_t, M/v et par le spectre de phonons $\Omega(\mathbf{q})$. La fonction $A(\omega)$ a été calculée par

Toyozawa [176, 177], Fedosséev, Hizhnjak [345] pour quelques valeurs de ces paramètres.

Si le bord inférieur de la bande excitonique correspond à la valeur $\mathbf{k} = 0$, pour de petites valeurs du paramètre de liaison sans dimension ($g \ll 1$) et pour des températures élevées, la forme de la raie A (ω) est une courbe lorentzienne asymétrique (plus étalée du côté des fréquences élevées). Cette asymétrie correspond à des transitions indirectes dans des états excitoniques à $\mathbf{k} \neq 0$. Pour des températures basses ($\Theta \ll mc_a^2$), le spectre d'absorption est constitué (voir [345]) d'une raie de résonance fine sans phonon et d'une aile phononique du côté des fréquences élevées. La largeur de la raie de résonance diminue avec la température en suivant une loi exponentielle (lorsque l'on ne tient compte que des processus à un phonon).

52.2. Interaction des excitons avec les phonons optiques. L'interaction des excitons de Wannier-Mott avec des phonons optiques longitudinaux dans les cristaux ioniques diffère notablement de l'interaction correspondante des excitons de Frenkel dans les cristaux moléculaires. Dans les cristaux moléculaires les phonons optiques sont dus aux rotations gênées des molécules anisotropes neutres. Dans les cristaux ioniques, les phonons optiques correspondent au déplacement relatif des ions positifs et négatifs.

L'interaction des excitons avec les phonons optiques est caractérisée par l'opérateur (52.5) avec la valeur

$$F_0 = w_e^{(0)}(\mathbf{q})\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_e} - w_t^{(0)}(\mathbf{q})\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_t}. \tag{52.26}$$

Seuls les phonons longitudinaux sont concernés par l'interaction. Négligeons leur dispersion ($\Omega_0(\mathbf{q}) = \Omega_0$). Conformément à (36.12), nous avons

$$w_e^{(0)}(\mathbf{q}) = w_t^{(0)}(\mathbf{q}) = -\sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2\Omega_0}{v\tilde{\varepsilon}}}\,\frac{1}{|\mathbf{q}|}, \tag{52.27}$$

où v est le volume de la maille élémentaire ; $\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}$.

L'opérateur d'interaction des excitons avec les phonons optiques dans la représentation des nombres d'occupation des états excitoniques $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$ est

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}}{}' \sum_{\lambda_1,\lambda} F_{\lambda_1\lambda}^{(0)}(\mathbf{q})\, B_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\lambda_1}^{+} B_{\mathbf{k},\lambda}\,(b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{+}), \tag{52.28}$$

où

$$F_{\lambda_1\lambda}^{(0)}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2\Omega_0}{v\tilde{\varepsilon}}}\,\frac{1}{|\mathbf{q}|}\,[I_{\lambda_1\lambda}^{(t)}(\mathbf{q}) - I_{\lambda_1\lambda}^{(e)}(\mathbf{q})]. \tag{52.29}$$

Les grandeurs $I_{\lambda_1\lambda}(\mathbf{q})$ figurant entre crochets sont définies par les expressions (52.16). Lorsque les masses effectives des électrons

et des trous sont égales, $q_e = q_t$ et la fonction d'interaction (52.29) est nulle *). D'habitude dans les cristaux ioniques, la masse effective du trou est beaucoup plus grande que la masse effective de l'électron. Par exemple dans le cristal de CdS leur rapport est supérieur à sept [168]. Dans ces cristaux, l'interaction exciton-phonon est forte et on ne peut l'étudier par la méthode des perturbations.

Si le rayon de l'exciton est assez grand, l'interaction de l'électron et du trou avec les ions du réseau conduit avant tout à une polarisation du cristal. Chaque particule peut être considérée comme entourée d'un champ de polarisation. Cet effet a pour résultat d'augmenter leur masse effective (voir §§ 35, 36) et de modifier l'interaction effective entre l'électron et le trou. L'électron et le trou au repos interagissent conformément à la loi de Coulomb $-\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}$, où ε_0 est la permittivité statique du cristal. Lorsque l'électron et le trou sont proches l'un de l'autre, ils se déplacent à grande vitesse, et les ions lourds ne peuvent suivre leur mouvement. Dans ce cas leur interaction est donnée par la loi $-\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r}$, où ε_∞ est la permittivité à haute fréquence. En fin de compte l'interaction effective exacte de l'électron et du trou a une variation complexe en fonction de la distance. Cette dépendance a été trouvée par Haken [346, 347]:

$$-\frac{e^2}{\varepsilon_0 r}-\frac{e^2}{2r}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty}-\frac{1}{\varepsilon_0}\right)\left[\exp\left(-\frac{r}{l_e}\right)+\exp\left(-\frac{r}{l_t}\right)\right], \quad (52.30)$$

où

$$l_i=\sqrt{\frac{\hbar}{2m_i\Omega_{\text{opt}}}}, \quad i=e,\ t,$$

Ω_{opt} est la fréquence des vibrations optiques longitudinales. Fédosséev [348] a montré que l'interaction de l'électron et du trou avec les vibrations de polarisation du réseau conduisent à la levée de dégénérescence des niveaux excitoniques par rapport au moment orbital et au nombre quantique magnétique.

En plus de cette levée de dégénérescence, de la variation de l'énergie de l'état interne dus au potentiel effectif (52.30) (ces variations sont surtout sensibles dans l'état *ns*, lorsque l'électron et le trou sont proches), l'interaction exciton-phonon raccourcit la durée de vie de l'exciton et modifie son mouvement.

Dans l'opérateur d'interaction des excitons avec les phonons optiques longitudinaux Ω_{opt}, nous tiendrons compte seulement de la bande excitonique d'énergie la plus basse, et nous utiliserons les valeurs approchées (52.17) des éléments matriciels $I_{00}^{(i)}(\mathbf{q})$. Lors-

*) Cependant Toyozawa [176, 177] a montré que dans ce cas aussi la diffusion de l'exciton sur les phonons fait intervenir une variation de l'état interne de l'exciton.

que $qa_{ex} \ll 1$,

$$H_{int} = \sum_{k, q} F_0(q) B^+_{k+q} B_k (b_q + b^+_{-q}), \tag{52.31}$$

où

$$F_0(q) = a\hbar\Omega_0 S q, \tag{52.32}$$

a est la constante de réseau,

$$S = a_{ex}^3 \left(\frac{m_i^2 - m_e^2}{m^2}\right) \sqrt{\frac{2\pi e^2}{v\tilde{\varepsilon}\hbar\Omega_0 a^2}} \tag{52.32a}$$

est un paramètre sans dimension, caractérisant la liaison des excitons de Wannier-Mott avec les phonons optiques longitudinaux. La fonction (52.32) est proportionnelle au vecteur d'onde des phonons, contrairement à la fonction (47.23) caractérisant les interactions des phonons optiques avec les excitons de Frenkel (pour les petits q cette fonction est indépendante de q).

L'action de l'opérateur (52.31) sur la forme des spectres d'absorption à été étudiée par Toyozawa [176, 177], Moskalenko et coll. [349] et autres. L'interaction des excitons avec les phonons optiques (à basse température, pour des excitons de masse effective positive) modifie peu la forme de la raie de résonance. Cependant cette interaction fait apparaître de nouvelles raies dues à la formation simultanée d'un exciton et de un ou plusieurs phonons.

Pour un exciton de masse effective négative, cette interaction conduit à un notable élargissement de la raie de résonance même à très basse température [349].

§ 53. La méthode des moments dans la théorie de l'absorption de la lumière dans les cristaux

Comme nous l'avons remarqué, l'interaction des excitons avec les phonons détermine la forme de la raie d'absorption des cristaux. La détermination théorique de la forme des raies d'absorption excitoniques n'a pour l'instant été obtenue que pour des modèles simples dans les cas limites d'une liaison faible (voir § 48) ou d'une liaison forte (voir § 49) des excitons et des phonons. Cependant, pour des températures pas trop basses, lorsque les effets de la dispersion spatiale ne sont pas encore notables (voir chap. XI), on peut obtenir par des méthodes relativement simples quelques caractéristiques intégrales du spectre d'absorption: *les moments de la courbe d'absorption*. La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux permet d'obtenir dans ce cas des informations essentielles sur l'interaction exciton-phonon.

Le facteur d'absorption vraie de la lumière $K(Q, \omega)$ caractérise la diminution relative de l'énergie lumineuse par unité de volume

dans l'unité de temps. D'après (42.6) il s'exprime en fonction de la partie imaginaire de la permittivité

$$K(\mathbf{Q},\ \omega) = \omega \operatorname{Im} \varepsilon(\mathbf{Q},\ \omega). \tag{53.1}$$

Au § 46 nous avons montré que la partie imaginaire de la permittivité due à une bande excitonique isolée était donnée par l'expression

$$\varepsilon(\mathbf{Q},\ \omega) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi d^2}{v\omega} G(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}), \tag{53.2}$$

valable dans un cristal isotrope. Ici ε_0 est la permittivité due aux autres excitations électroniques;

$$G(\mathbf{Q},\ \tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{Q},\ t)\, e^{i\tilde{\omega}t}\, dt \tag{53.3}$$

est la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée des excitons; $\tilde{\omega} = \omega + i\eta$. Dans l'approximation de la température excitonique nulle (c'est-à-dire lorsque l'énergie des excitons est très supérieure à l'énergie d'agitation thermique moyenne) la fonction de Green, conformément à (48.3), est égale à

$$G(\mathbf{Q},\ t) = -i\Theta(t)\,\overline{\langle 0 \mid [B_{\mathbf{Q}}(t),\ B_{\mathbf{Q}}^{+}(0)] \mid 0\rangle}, \tag{53.4}$$

le trait indique que l'on prend la moyenne sur tous les états phononiques à la température T;

$$B_{\mathbf{Q}}(t) = e^{iHt/\hbar} B_{\mathbf{Q}} e^{-iHt/\hbar}$$

est l'opérateur d'annihilation des excitons dans l'état Q, dans la représentation d'Heisenberg; H est l'hamiltonien total du système.

Dans (53.4), développons le commutateur. On s'aperçoit facilement que

$$G(\mathbf{Q},\ t) = -i\Theta(t)\, S(\mathbf{Q},\ t), \tag{53.5}$$

où $\Theta(t)$ est la fonction en escalier égale à l'unité pour $t \geqslant 0$, et égale à zéro pour $t < 0$;

$$S(\mathbf{Q},\ t) \equiv \overline{\langle 0 \mid B_{\mathbf{Q}}(t)\, B_{\mathbf{Q}}^{+}(0) \mid 0\rangle} \tag{53.6}$$

est la fonction de corrélation temporelle des opérateurs excitoniques.

La transformée de Fourier $S(\mathbf{Q},\ \omega)$ de la fonction de corrélation (53.6) est définie par l'expression

$$S(\mathbf{Q},\ t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q},\ \Omega)\, e^{-i\Omega t}\, d\Omega. \tag{53.7}$$

Substituons la fonction de Green (53.5) dans l'expression (53.3). Compte tenu de (53.7) nous obtenons

$$G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{S(\mathbf{Q}, \Omega)\, d\Omega}{\tilde{\omega} - \Omega}. \tag{53.8}$$

Cette fonction est appelée *représentation spectrale de la fonction de Green retardée des excitons* (dans l'approximation de la température excitonique nulle). Utilisons l'identité $(x + i\eta)^{-1} = \mathcal{P}\frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$; nous pouvons transformer l'égalité (53.8):

$$\operatorname{Im} G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = -\frac{1}{2} S(\mathbf{Q}, \omega). \tag{53.9}$$

Les égalités (53.1), (53.2) et (53.9) permettent d'exprimer le facteur d'absorption vraie de la lumière

$$K(\mathbf{Q}, \omega) \equiv \omega \operatorname{Im} \varepsilon(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \frac{2\omega_f \mathbf{d}^2}{v} S(\mathbf{Q}, \omega)$$

directement en fonction de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle des excitons.

La permittivité $\varepsilon(\mathbf{Q}, \tilde{\omega})$ détermine (par l'intermédiaire des équations de Maxwell) les lois de la transmission de la lumière de fréquence ω par le cristal. Nous montrerons au § 56 que, dans le cas d'une lumière tombant perpendiculairement au cristal, deux ondes planes normales de facteurs d'absorption $\varkappa_i$ et d'indices de réfraction n_i différents se propagent dans le milieu cristallin. Cependant, lorsque

$$|\mathbf{v}_0| f^2 \ll c\sqrt{\varepsilon_0}\,\gamma^2 \tag{53.10}$$

l'une des deux ondes seulement possède une amplitude importante et un coefficient d'amortissement faible. Le facteur d'absorption $\varkappa$ et l'indice de réfraction n de cette onde sont définis par l'égalité

$$[n(\omega) + i\varkappa(\omega)]^2 = \varepsilon(\mathbf{Q}_r, \omega),$$

où le vecteur d'onde $\mathbf{Q}_r$ peut être trouvé en égalisant l'énergie de l'exciton $E(\mathbf{Q}_r)$ et l'énergie du photon $\hbar c Q_r/\sqrt{\varepsilon_0}$ dans le cristal

$$E(\mathbf{Q}_r) = \hbar c\, |\mathbf{Q}_r| / \sqrt{\varepsilon_0}.$$

Dans l'inégalité (53.10) la grandeur γ caractérise l'inverse de la durée de vie de l'exciton; $\mathbf{v}_0 = \hbar\mathbf{Q}_r/m^*$ est la vitesse de l'exciton de vecteur d'onde $\mathbf{Q}_r$ et de masse effective m^*; $f^2 = 4\pi e^2 m F/v$ est un coefficient caractérisant l'interaction exciton-photon. Dans cette égalité e et m sont la charge et la masse de l'électron; v le

volume de la maille élémentaire du cristal ; F la force d'oscillateur de la transition quantique vers l'état excitonique.

La grandeur γ augmente avec la température, c'est pourquoi pour des températures supérieures à une certaine température « critique », l'inégalité (53.10) est satisfaite. Dans des cristaux très purs et parfaits de sulfure de cadmium, la température « critique » est de l'ordre de 40 à 50 K et dans les cristaux d'anthracène la température « critique » est de l'ordre de 20 à 30 K. En présence d'impuretés ou de défauts du réseau cristallin, la température critique s'abaisse.

La méthode des moments développée plus bas ne s'applique qu'aux températures supérieures à la température « critique ». Dans toutes les expressions données ci-dessous, qui déterminent le facteur d'absorption vraie de la lumière $K(\mathbf{Q}, \omega)$, la valeur du vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ sera prise égale à $\mathbf{Q}_r$. Dans l'ultraviolet et le visible $\mathbf{Q}_r\mathbf{a} \ll 1$. Pour simplifier, nous omettrons l'indice r.

La fonction de corrélation temporelle (53.7) peut être développée en série infinie

$$S(\mathbf{Q}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \left[\left(i \frac{\partial}{\partial t}\right)^n S(\mathbf{Q}, t)\right]_{t=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} M_n(\mathbf{Q}). \quad (53.11)$$

En différentiant (53.7) par rapport au temps, nous obtenons les coefficients du développement

$$M_n(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n S(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega. \quad (53.12)$$

Les grandeurs M_n sont appelées les *moments de la courbe d'absorption* $S(\mathbf{Q}, \omega)$. La fonction de corrélation $S(\mathbf{Q}, t)$ est parfois appelée *fonction caractéristique* de la courbe d'absorption.

D'après (53.12), la surface située sous la courbe d'absorption vraie (pour une valeur fixée de $\mathbf{Q}$) est définie par l'expression

$$\mathcal{K}(\mathbf{Q}) \equiv \int K(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega = \frac{1}{v} 4\pi\omega_f\, \mathrm{d}^2 M_0(\mathbf{Q}), \quad (53.13)$$

où

$$M_0(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega = [S(\mathbf{Q}, t)]_{t=0} = 1 \quad (53.13a)$$

est le *moment d'ordre zéro de la courbe d'absorption.*

Dans l'approximation utilisée, le moment d'ordre zéro ne dépend pas de la température du cristal ; il est toujours égal à l'unité.

Cette conclusion importante est valable tant que les processus de relaxation sont assez intenses, à l'exclusion des transformations réciproques exciton-photon (voir § 57.2). Bien que ces processus ne soient pas pris en compte dans l'expression (53.2), ils sont toujours sous-entendus lorsque l'on étudie l'interaction de la lumière avec le cristal au premier ordre de la théorie des perturbations.

Si la fonction $S(\mathbf{Q}, \omega)$ est normée de sorte que $M_0(\mathbf{Q}) = 1$, le moment du premier ordre

$$M_1(\mathbf{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega S(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega \equiv \omega_0$$

définira le « centre de gravité » de la courbe d'absorption.

On calcule souvent les moments de la courbe d'absorption par rapport au centre de gravité ω_0 en utilisant l'égalité

$$\tilde{M}_n(\mathbf{Q}) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n S(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega.$$

Dans ce cas la fonction caractéristique de la courbe d'absorption devient

$$\tilde{S}(\mathbf{Q}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \tilde{M}_n(\mathbf{Q}) = e^{i\omega_0 t} S(\mathbf{Q}, t), \qquad (53.14)$$

où $S(\mathbf{Q}, t)$ est la fonction de corrélation (53.6). Ainsi les moments de la courbe d'absorption par rapport au centre de gravité (*moments centrés*) sont définis par différentiation simple de la fonction caractéristique (53.14)

$$\tilde{M}_n(\mathbf{Q}) = \left[\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \tilde{S}(\mathbf{Q}, t)\right]_{t=0}. \qquad (53.15)$$

On peut trouver le centre de gravité ω_0 par la condition

$$\tilde{M}_1(\mathbf{Q}) = 0. \qquad (53.16)$$

Etudions les premiers moments centrés de fonctions $S(\mathbf{Q}, \omega)$ simples. Supposons que $S(\mathbf{Q}, \omega)$ coïncide avec une courbe de Gauss

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S_g(\omega) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\Gamma^2}\right]. \qquad (53.17)$$

Dans ce cas $\tilde{M}_0 = 1$, $\tilde{M}_1 = 0$. Le second moment

$$\tilde{M}_2(\mathbf{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^2 S_g(\omega)\, d\omega = \Gamma^2.$$

La demi-largeur de $S_g(\omega)$, définie par la condition

$$S_g(\omega_0+\Delta)=\frac{1}{2}S_g(\omega_0),$$

est égale à $\Delta = \Gamma\sqrt{2\ln 2}$. Tous les moments impairs $\tilde{M}_n$ sont nuls et tous les moments pairs s'expriment en fonction du seul paramètre Γ. Par exemple, $\tilde{M}_4 = 3\Gamma^4$. Ainsi,

$$(\tilde{M}_4/\tilde{M}_2^2)_g = 3. \tag{53.18}$$

Prenons pour deuxième exemple simple une « courbe lorentzienne coupée »

$$S(Q,\ \omega)=S_l(\omega)=\begin{cases}\dfrac{\Gamma/\pi}{(\omega-\omega_0)^2+\Gamma^2} & \text{pour } |\omega-\omega_0|\leqslant L,\\ 0 & \text{pour } |\omega-\omega_0|>L,\end{cases} \tag{53.19}$$

où $L \gg \Gamma$. Tous les moments impairs de la fonction (53.19) sont nuls. Les premiers moments pairs sont égaux respectivement à

$$\tilde{M}_0=1,\quad \tilde{M}_2\approx\frac{2}{\pi}\Gamma L,\quad \tilde{M}_4\approx\frac{2}{3\pi}\Gamma L^3.$$

Ainsi,

$$\left(\frac{\tilde{M}_4}{\tilde{M}_2^2}\right)_l=\frac{\pi L}{6\Gamma}\gg 1. \tag{53.20}$$

Comparons (53.18) et (53.20). On voit que ces rapports diffèrent beaucoup pour les courbes gaussienne et lorentzienne.

La fonction totale $S(Q, t)$ est définie par la donnée de tous les moments, en utilisant la formule (53.14). C'est pourquoi les résultats expérimentaux concernant les premiers moments donnent des informations insuffisantes sur la fonction $S(Q, \omega)$. Or le calcul théorique de $S(Q, \omega)$ ou de la fonction de corrélation $S(Q, t)$ est trop complexe. Le calcul des premiers moments $\tilde{M}_n(Q)$ de la courbe d'absorption est beaucoup plus simple. Ces calculs permettent une comparaison plus efficace de la théorie et de l'expérience et donnent des informations importantes sur l'interaction exciton-phonon et les propriétés des excitations électroniques correspondantes. Ainsi par exemple la mesure du moment d'ordre zéro (de la surface délimitée par la courbe d'absorption) est largement utilisée par les expérimentateurs pour déterminer la force d'oscillateur de la transition quantique dans l'état électronique excité. Nous montrerons plus loin (voir § 57.2) qu'à très basse température, dans des conditions où les processus de relaxation excitonique sont peu importants, la comparaison des données théoriques et expérimentales conduit à des conclusions erronées. Cependant dans les limites de validité de la théorie des moments (effets négligeables de la dispersion spatiale — états excités localisés ou états excitoniques à relaxation

importante (voir § 57)) la comparaison des études expérimentales et théoriques est très utile.

La méthode des moments a été appliquée avec beaucoup de succès à l'absorption de la lumière par des centres d'impureté (excitations localisées) [350 à 352]. Cette méthode a été utilisée par Dzub [353], Merrifield [354], Morris et Sieats [355, 356], Nitsovitch [357, 358] et autres, en absorption.

D'après (53.15) les premiers moments de la courbe d'absorption peuvent être obtenus en calculant directement les dérivées correspondantes par rapport au temps de la fonction de corrélation (53.14). Ce travail est beaucoup plus facile, comme nous allons le voir, que le calcul de la fonction de corrélation elle-même.

Calculons les moments pour un système quantique très simple. Supposons que le cristal soit décrit par l'hamiltonien

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}}^{+} B_{\mathbf{k}} + \sum_{s,\,\mathbf{q}} \hbar\Omega_s(\mathbf{q}) b_{s\mathbf{q}}^{+} b_{s\mathbf{q}} + \\ + \frac{1}{N} \sum_{s,\,\mathbf{q},\,\mathbf{k}} F_s(\mathbf{k},\,\mathbf{q}) B_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+} B_{\mathbf{k}} \varphi_{s\mathbf{q}}, \quad (53.21)$$

où

$$F_s(\mathbf{k},\,\mathbf{q}) = F_s^{*}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\,-\mathbf{q}), \quad \varphi_{s\mathbf{q}} \equiv b_{s\mathbf{q}} + b_{s,\,-\mathbf{q}}^{+},$$

$\omega(\mathbf{k})$ sont les fréquences des excitons de vecteur d'onde $\mathbf{k}$; $\Omega_s(\mathbf{q})$ les fréquences de la branche de phonons s et de vecteur d'onde $\mathbf{q}$.

Dans la représentation d'Heisenberg, la variation des opérateurs excitoniques $B_{\mathbf{k}}$ et phononiques $b_{s\mathbf{q}}$ du système décrit par l'hamiltonien (53.21) est donnée par les équations

$$i\frac{dB_{\mathbf{k}}}{dt} = \omega(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}} \sum_{s,\,\mathbf{q}} F_s^{*}(\mathbf{k},\,\mathbf{q}) B_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \varphi_{s\mathbf{q}}^{+}, \quad (53.22)$$

$$i\frac{db_{s\mathbf{q}}}{dt} = \Omega_s(\mathbf{q}) b_{s\mathbf{q}} + \frac{1}{\hbar\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} F_s(\mathbf{k},\,-\mathbf{q}) B_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{+} B_{\mathbf{k}}, \quad (53.23)$$

$$i\frac{db_{s,\,-\mathbf{q}}^{+}}{dt} = \Omega_s(\mathbf{q}) b_{s,\,-\mathbf{q}}^{+} - \frac{1}{\hbar\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} F_s(\mathbf{k},\,-\mathbf{q}) B_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{+} B_{\mathbf{k}}. \quad (53.24)$$

Utilisons (53.15) et (53.22) pour déterminer le premier moment de la courbe

$$\tilde{M}_1(\mathbf{Q}) = \left[i\frac{\partial}{\partial t} \tilde{S}(\mathbf{Q},\,t) \right]_{t=0} = -\omega + \omega_{\mathbf{Q}}. \quad (53.25)$$

En annulant le moment du premier ordre, on s'aperçoit que le centre de gravité de la courbe d'absorption du système avec l'hamiltonien (53.21) ne contenant dans l'opérateur d'interaction excitons-phonons que des termes linéaires par rapport aux opérateurs phononiques,

coïncide avec la fréquence de résonance ω_Q et ne dépend pas de $F_s(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ et de la température du cristal.

On peut montrer que les moments d'ordre supérieur dépendent de la température. Ainsi, en utilisant les équations du mouvement (53.22) à (53.24), nous trouvons les trois moments suivants différents de zéro [357, 358]:

$$\tilde{M}_2(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N\hbar^2} \sum_{s,\,\mathbf{q}} |F_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 (1 + 2\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}), \tag{53.26}$$

$$\tilde{M}_3(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N\hbar^2} \sum_{s,\,\mathbf{q}} |F_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \{[\omega_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{Q}}](1 + 2\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}) + \Omega_s(\mathbf{q})\}, \tag{53.27}$$

$$\tilde{M}_4(\mathbf{Q}) = 3\tilde{M}_2^2 + \frac{1}{N\hbar^2} \sum_{s,\,\mathbf{q}} |F_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \times$$
$$\times \{[\omega_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{Q}} + \Omega_s(\mathbf{q})]^2 (1 + \bar{\nu}_{s\mathbf{q}}) +$$
$$+ [\omega_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{Q}} - \Omega_s(\mathbf{q})]^2 \bar{\nu}_{s\mathbf{q}}\}, \tag{53.28}$$

où

$$\bar{\nu}_{s\mathbf{q}} = \left[\exp\left(\frac{\Omega_s(\mathbf{q})}{\beta}\right) - 1\right]^{-1}, \quad \beta \equiv \frac{kT}{\hbar}.$$

Si les excitons interagissent seulement avec une branche optique de vibration de réseau sans dispersion $\Omega_{opt}(\mathbf{q}) = \Omega_0$, d'après (53.26) et (53.27)

$$\tilde{M}_{2,\,opt}(\mathbf{Q}) = \frac{1 + 2\bar{\nu}_0}{N\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} |F_0(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2,$$

$$\tilde{M}_{3,\,opt}(\mathbf{Q}) = \left\{ \frac{\sum_{\mathbf{q}} |F_0(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 (\omega_{\mathbf{q}+\mathbf{Q}} - \omega_{\mathbf{Q}})}{\sum_{\mathbf{q}} |F_0(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2} + \frac{\Omega_0}{1 + 2\bar{\nu}_0} \right\} \tilde{M}_{2,\,opt}(\mathbf{Q}).$$

Les calculs des moments (53.26) à (53.28) ont été réalisés par Nitsovitch [358] pour un modèle cristallin simple. Etudions un cristal cubique optiquement isotrope, contenant une molécule par maille élémentaire, de constante de réseau a. Dans les régions visible et ultraviolette du spectre, on a l'inégalité $Qa \ll 1$, et on peut poser dans le calcul $\mathbf{Q} = 0$. Dans l'approximation de la masse effective excitonique, la fréquence des excitons est

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0 + \frac{\hbar k^2}{2m^*} = \omega_0 + \frac{L k^2 a^2}{\pi^2 \hbar}, \tag{53.29}$$

où $m^* = \frac{\pi^2\hbar^2}{2La^2}$, $|L|$ est la largeur énergétique de la bande excitonique. Etudions l'interaction des excitons avec une branche optique de

vibrations sans dispersion $\Omega_{opt}(\mathbf{q}) = \Omega_0$ et une branche acoustique $\Omega_{ac}(\mathbf{q}) = |\mathbf{qa}|\,\Omega_D/\pi$, où Ω_D est la fréquence de Debye.

Les fonctions d'interaction exciton-phonon $F_s(0, \mathbf{q})$ seront choisies de la manière suivante (voir § 47):

$$|F_{opt}(0, \mathbf{q})|^2 \approx F_0^2, \tag{53.30}$$

$$|F_{ac}(0, \mathbf{q})|^2 \approx |\mathbf{qa}|\,F_a^2. \tag{53.31}$$

Passons de la sommation sur les nombres d'onde des phonons à l'intégration en utilisant l'égalité

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} \ldots = \frac{1}{2\pi^2}\int_{-\pi}^{\pi} \ldots y^2\,dy, \quad y \equiv qa,$$

nous obtenons les moments de la courbe d'absorption, définis par l'interaction avec la branche optique de vibrations,

$$\tilde{M}_{2,\,opt} \approx \frac{\pi F_0^2}{3\hbar^2}(1 + 2\bar{\nu}_0), \tag{53.32}$$

$$\tilde{M}_{3,\,opt} \approx \frac{\pi F_0^2}{\hbar^2}\left[(1+2\bar{\nu}_0)\frac{L}{\hbar} + \frac{5}{3}\Omega_0\right]. \tag{53.33}$$

Utilisons les valeurs approchées du nombre de phonons

$$1 + 2\bar{\nu}_0 = \coth\frac{\Omega_0}{\beta} = \begin{cases} 1 + 2\exp\left(-\dfrac{\Omega_0}{\beta}\right) & \text{pour } \beta = \dfrac{kT}{\hbar} < \Omega_0, \\ \dfrac{2\beta}{\Omega_0}\left[1 - \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{\Omega_0}{\beta}\right)^2\right] & \text{pour } \beta > \Omega_0. \end{cases} \tag{53.34}$$

Pour des températures élevées ($\beta > \Omega_0$) le deuxième moment augmente proportionnellement à la température. Pour des températures basses ($\beta < \Omega_0$) il tend vers une valeur constante lorsque la température diminue.

La variation en température du moment d'ordre trois, caractérisant l'asymétrie de la courbe d'absorption, dépend du signe de la masse effective de l'exciton. Pour une masse effective positive, $L > 0$, le moment d'ordre trois est toujours positif, c'est-à-dire que l'aile située du côté des grandes fréquences est plus développée. Lorsque la température augmente, l'asymétrie augmente beaucoup en particulier pour les cristaux à bande excitonique large ($L \gg \Omega_0$).

Pour des bandes d'absorption correspondant à des excitons de masse effective négative, le signe du moment d'ordre trois dépend du rapport L/Ω_0 et de la température. Pour des bandes excitoniques très étroites l'asymétrie de la courbe est toujours positive et dépend très peu de la température. Pour $L/\Omega_0 \gg 1$ l'asymétrie de la courbe est négative et dépend fortement de la température. Pour $L \sim \Omega_0$, le moment d'ordre trois peut changer de signe, passant, lorsque la température augmente, des valeurs positives aux valeurs négatives.

Dans le modèle considéré, les expressions (53.28) et (53.32) permettent d'écrire

$$\tilde{M}_4/\tilde{M}_2^2 \approx 3+\Phi, \tag{53.35}$$

où

$$\Phi=\frac{9L^2}{7\pi(1+\bar{v}_0)\hbar^2F_0^2}\left[1+\frac{7\hbar^2\Omega_0^2}{3L^2}+\frac{14\hbar\Omega_0}{(1+2\bar{v}_0)L}\right]. \tag{53.36}$$

Comparons (53.35) avec les rapports (53.18) et (53.20) obtenus précédemment pour les courbes gaussienne et lorentzienne. On conclut que lorsque $\Phi \ll 1$, la forme de la raie se rapproche d'une forme gaussienne. Cette condition est favorisée par les hautes températures, où la bande excitonique est étroite et la constante d'interaction exciton-phonon élevée. Cette condition peut s'écrire

$$L^2 \ll \hbar^2(1+2\bar{v}_0)F_0^2 \text{ et } \Omega_0^3 \ll \beta F_0^2. \tag{53.37}$$

Le calcul des premiers moments de la courbe d'absorption correspondant aux interactions de l'exciton avec la branche de vibration acoustique est plus complexe. Dans l'approximation (53.31), Nitsovitch [358] obtient les valeurs suivantes:

$$\tilde{M}_{2,\,ac} \approx \begin{cases} \dfrac{\pi^2F_{ac}^2}{12}\left\{1+\dfrac{5}{3}\left(\dfrac{3\beta}{\Omega_D}\right)^4\left[1-\dfrac{1}{6}\left(\dfrac{\Omega_D}{\beta}\right)^3\exp\left(-\dfrac{\Omega_D}{\beta}\right)\right]\right\} \\ \qquad\qquad \text{pour } \beta<\Omega_D, \\ \dfrac{3\beta}{\Omega_D} \qquad\qquad \text{pour } \beta>\Omega_D, \end{cases} \tag{53.38}$$

$$\tilde{M}_{3,\,ac} \approx \frac{2\pi^2F_{ac}^2}{35}\left[\frac{2\beta}{\Omega_D}L+\Omega_D\right] \text{ pour } \beta>\Omega_D. \tag{53.39}$$

Etudions à présent un système dans lequel l'hamiltonien d'interaction des excitons avec une branche de phonons optiques $\Omega_{opt}(\mathbf{q})$ est quadratique par rapport aux opérateurs des phonons:

$$H_{int}=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{q}_1,\,\mathbf{q}_2}\Phi(\mathbf{q}_1,\,\mathbf{q}_2)\,B^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}B_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{q}_1}\varphi_{\mathbf{q}_2}, \tag{53.40}$$

où

$$\varphi_{\mathbf{q}}\equiv b_{\mathbf{q}}+b^+_{-\mathbf{q}}.$$

Egalons à zéro le moment d'ordre un

$$\tilde{M}_1=-\omega_0+\frac{1}{N\hbar^2}\sum_{\mathbf{q}}\Phi(\mathbf{q},\,-\mathbf{q})\,[1+2\bar{v}_{\mathbf{q}}]+\omega_{\mathbf{Q}}.$$

Nous obtenons ainsi la position du centre de gravité de la courbe d'absorption

$$\omega_0=\omega_{\mathbf{Q}}+\frac{1}{N\hbar^2}\sum_{\mathbf{q}}(1+2\bar{v}_{\mathbf{q}})\,\Phi(\mathbf{q},\,-\mathbf{q}) \tag{53.41}$$

En particulier en l'absence de dispersion

$$\omega_0 = \omega_Q + \frac{1+2\bar{\nu}_0}{N\hbar^2} \sum_q \Phi(q, -q). \qquad (53.41a)$$

Dans le modèle d'interaction exciton-phonon décrit par l'hamiltonien (53.40), la position du centre de gravité de la courbe d'absorption vraie dépend de la température. Pour des températures $kT > \hbar\Omega_q$, cette variation est linéaire. Le signe du déplacement du centre de gravité est défini par le signe de $\sum_q \Phi(q, -q)$.

Le moment du deuxième ordre de la courbe d'absorption vraie

$$\tilde{M}_2 = 2(\hbar N)^{-2} \sum_{q_1, q_2} |\Phi(q_1, q_2)|^2 (1+\bar{\nu}_{q_1})(1+\bar{\nu}_{q_2})$$

augmente toujours avec la température. En particulier, lorsque la dispersion des branches optiques est négligeable, sa variation en fonction de la température s'exprime par les formules simples

$$\alpha^{-1}\tilde{M}_2 \approx \begin{cases} 1+4\exp\left(-\frac{\Omega_0}{\beta}\right) & \text{pour } \beta \equiv \frac{kT}{\hbar} < \Omega_0, \\ (2\beta/\Omega_0)^2 & \text{pour } \beta > \Omega_0, \end{cases}$$

où

$$\alpha \equiv 2(\hbar N)^{-2} \sum_{q_1, q_2} |\Phi(q_1, q_2)|^2 > 0.$$

Par conséquent, pour $\beta > \Omega_0$, la variation du deuxième moment est proportionnelle au carré de la température.

En conclusion de ce paragraphe, étudions l'influence des transitions indirectes sur la variation des moments de la courbe d'absorption en fonction de la température. Pour des transitions indirectes, l'absorption d'un photon s'accompagne de l'émission simultanée d'un exciton et d'un phonon. Dans ce cas l'interaction du champ électromagnétique transversal extérieur avec un cristal optiquement isotrope à une bande excitonique isolée est décrite par l'hamiltonien

$$H_{\text{int}} = \sum_Q D(Q) \gamma_Q \left\{ B_Q^+ - B_{-Q} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{s, q} f_s(q) [B_{Q+q}^+ - B_{-Q-q}] \varphi_{sq} \right\}, \qquad (53.42)$$

où

$$\varphi_{sq} = b_{sq} + b_{s,-q}^+.$$

Les valeurs γ_Q et $D(Q)$ sont définies par les expressions (48.23) et (48.30). La fonction $f_s(q) = f_s^*(-q)$ est proportionnelle à l'amplitude de vibration de zéro correspondant aux phonons de

fréquence $\Omega_s(\mathbf{q})$ de la branche s impliqués dans les transitions indirectes.

La fonction caractéristique de la courbe d'absorption s'écrit maintenant

$$\tilde{S}(\mathbf{Q}, t) = e^{i\omega_0 t}\left[\overline{\langle 0 \mid B_{\mathbf{Q}}(t) B_{\mathbf{Q}}^{+}(0) \mid 0\rangle} + \frac{1}{N}\sum_{s_1, s_2}\sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} f_{s_1}(\mathbf{q}_1) f_{s_2}^{*}(\mathbf{q}_2) \times \right.$$

$$\left. \times \overline{\langle 0 \mid B_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}_2}(t) \varphi_{s_2\mathbf{q}_2}^{+}(t) B_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}_1}^{+}(0) \varphi_{s_1\mathbf{q}_1}(0) \mid 0\rangle}\right]. \quad (53.43)$$

Négligeons les effets dus à la diffusion inélastique des excitons sur les phonons. Nous obtenons les premiers moments de la courbe d'absorption

$$\tilde{M}_0 = 1 + \frac{1}{N}\sum_{s, \mathbf{q}} | f_s(\mathbf{q}) |^2 (1 + 2\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}), \quad (53.44)$$

$$\tilde{M}_1 = (\omega_{\mathbf{Q}} - \omega_0)\tilde{M}_0 + \frac{1}{N}\sum_{s, \mathbf{q}} | f_s(\mathbf{q}) |^2 \times$$

$$\times [(\omega_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{Q}})(1 + \bar{\nu}_{s\mathbf{q}}) + \Omega_s(\mathbf{q})]. \quad (53.45)$$

L'expression (53.44) montre que la surface située sous la courbe d'absorption (due aux transitions indirectes) augmente avec la température, à cause de l'importance croissante des transitions indirectes. Nous montrerons au § 57 que pour des températures inférieures à la température « critique », la surface embrassée par la courbe d'absorption diminue lorsque la température diminue. Dans le domaine de températures supérieures à la température « critique », la surface reste constante jusqu'à ce que le rôle des transitions indirectes devienne important.

D'après (53.45) le centre de gravité de la courbe d'absorption

$$\omega_0 = \omega_{\mathbf{Q}} + \frac{\frac{1}{N}\sum_{s, \mathbf{q}} | f_s(\mathbf{q}) |^2 [(\omega_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{Q}})(1 + 2\bar{\nu}_{s\mathbf{q}}) + \Omega_s(\mathbf{q})]}{1 + \frac{1}{N}\sum_{s, \mathbf{q}} | f_s(\mathbf{q}) |^2 (1 + 2\bar{\nu}_{s\mathbf{q}})}$$

dépend aussi de la température; cependant cette variation n'est pas linéaire pour $\beta > \Omega_s(\mathbf{q})$.

Nous avons vu, dans les modèles simples considérés plus haut, que les différences de comportement de la courbe d'absorption en fonction de la température apparaissait dès les premiers moments. Les études expérimentales de la dépendance en température des bandes d'absorption vraie de la lumière (Im $\varepsilon(\mathbf{Q}, \omega)$) et la comparaison de ses caractéristiques intégrées avec les calculs théoriques des moments peuvent donc donner un certain nombre d'informations sur l'interaction des excitons avec les photons et les phonons dans différents cristaux.

CHAPITRE XI

DISPERSION SPATIALE ET TRANSMISSION DE LA LUMIÈRE PAR UN CRISTAL

§ 54. Permittivité d'un cristal

Soit un cristal soumis à une onde électromagnétique extérieure

$$\mathbf{E}(r,\ t) = \mathbf{E}_0 \exp\left[i\,(\mathbf{kr} - \omega t)\right] \tag{54.1}$$

de faible amplitude, de fréquence réelle ω et de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde ($ka \ll 1$). Nous avons montré dans le chapitre X que la réponse linéaire du cristal était décrite par le tenseur de permittivité $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$. Pour un cristal optiquement isotrope, ce tenseur devient un scalaire. Au voisinage d'une bande d'excitation électronique à caractère dipolaire électrique et de fréquence $\Omega(\mathbf{k})$ *), il revêt la forme

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_0 - \frac{f^2}{[\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega^2(\mathbf{k})}, \tag{54.2}$$

où ε_0 représente la partie de la permittivité imputable à tous les autres états électroniques sauf $\Omega(\mathbf{k})$; $\gamma(\omega)$ est une fonction de la fréquence et de la température caractérisant la relaxation des états électroniques excités (excitons); cette relaxation est déterminée par l'interaction de ces états avec le système phononique dissipatif;

$$f^2 = 4\pi e^2 F/mv \tag{54.3}$$

est un paramètre homogène au carré d'une fréquence et exprimant la relation entre photons et excitons; F est la force d'oscillateur dans l'état excité; e, m sont la charge et la masse de l'électron; v est le volume de la maille élémentaire du cristal. Il est parfois plus commode d'exprimer f^2 en fonction de $\Omega_{//}$ et Ω_0, qui sont les limites lorsque $\mathbf{k}$ tend vers 0 des fréquences longitudinale et transversale des excitons:

$$f^2 = \varepsilon_0\,(\Omega_{//}^2 - \Omega_0^2). \tag{54.3a}$$

Pour illustrer les différentes valeurs possibles de f^2, indiquons que dans le cristal d'anthracène la grandeur $(f/2\pi c)^2$ est de $2 \cdot 10^7$ cm^{-2}, et dans le cristal de CdS d'environ 10^6 cm^{-2}.

*) Pour déterminer la dépendance Ω en fonction du vecteur d'onde, il convient de tenir compte exclusivement des interactions coulombiennes non retardées entre les charges du cristal.

Les variables ω et $\mathbf{k}$, dont dépend le tenseur $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, sont réelles et indépendantes. La permittivité (54.2), lorsqu'elle est exprimée en fonction de ω, est appelée *dispersion temporelle*, tandis que sa dépendance en $\mathbf{k}$ correspond à la *dispersion spatiale*. La dispersion spatiale résulte du caractère collectif des excitations électroniques du cristal. Celles-ci sont caractérisées par la largeur énergétique de la bande excitonique

$$L = \hbar\,[\max \Omega(\mathbf{k}) - \min \Omega(\mathbf{k})].$$

Au voisinage d'une transition quadrupolaire électronique, ou dipolaire magnétique (dans un cristal optiquement isotrope), dont la probabilité est proportionnelle à $\mathbf{k}^2$, la permittivité devient

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_0 - \frac{g\mathbf{k}^2 c^2 \omega^{-2}}{[\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega^2(\mathbf{k})}, \tag{54.4}$$

où g est un paramètre caractérisant l'intensité des interactions. Dans ce cas, une excitation localisée donne lieu elle aussi à une dispersion spatiale.

Le tenseur de permittivité $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ caractérise macroscopiquement un cristal non magnétique. Il relie les transformées de Fourier $\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})$ du vecteur induction électrique à celles du champ électrique $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$ du rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde

$$\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon(\omega, \mathbf{k})\,\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}). \tag{54.5}$$

Conformément aux équations de Maxwell le vecteur induction $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ du rayonnement considéré et le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ vérifient l'égalité

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \tag{54.6}$$

où $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ est la polarisation électrique induite par le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ dans l'unité de volume du cristal. Pour un champ extérieur variable dans le temps, par suite du retard des interactions, la polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ dépend des valeurs prises par le champ $\mathbf{E}$ à tous les instants antérieurs. De même, à un instant donné, à cause du caractère collectif de l'excitation, la polarisation dépend des valeurs prises par le champ dans un certain volume entourant le point $\mathbf{r}$. Dans l'approximation linéaire cette relation peut être écrite sous la forme

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \int_0^\infty d\tau \int_{c\tau > |\rho|} d^3\rho S(\rho, \tau; \mathbf{r})\,\mathbf{E}(t-\tau, \mathbf{r}+\rho), \tag{54.7}$$

où $S(\rho, \tau; \mathbf{r})$ est un tenseur réel de rang 2. Sa dépendance en ρ traduit le caractère non localisé de la relation (54.7). Conformément au principe de causalité et à la vitesse finie des interactions (le front avant se déplace toujours à la vitesse de la lumière c),

l'intégration sur ρ dans (54.7) doit s'effectuer dans la région du cône de lumière constituant le passé absolu. D'autre part, pour un milieu illimité spatialement homogène, le tenseur $S(\rho, \tau; \mathbf{r})$ ne dépend pas de $\mathbf{r}$.

Posons $S(\rho, \tau; \mathbf{r}) = S(\rho, \tau)$ et prenons la transformée de Fourier de la relation (54.7). En comparant à (54.5) nous trouvons l'expression du tenseur de permittivité

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 1 + \int_0^\infty d\tau \int_{c\tau \geqslant |\rho|} d^3\rho S(\rho, \tau) \exp[i(\mathbf{k}\rho + \omega\tau)]. \quad (54.8)$$

Pour des excitations électroniques localisées

$$S(\rho, \tau) = S(\tau)\,\delta(\rho),$$

et (54.8) prend la forme

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_0^\infty d\tau\, S(\tau)\, e^{i\omega\tau}. \quad (54.8a)$$

Dans ce cas il n'y a pas de dispersion spatiale.

Dans le cas général le tenseur de permittivité (54.8) est une fonction analytique complexe du vecteur complexe $\mathbf{k}$ et de la variable complexe ω, celle-ci devant être située dans le demi-plan supérieur ($\operatorname{Im}\omega \geqslant 0$) [312, 40]. Ainsi la fonction $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ ne possède ni pôles, ni zéros dans le demi-plan supérieur de la variable complexe ω. Par suite les expressions de $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ obtenues sur la base de théories microscopiques pour des valeurs réelles de ω et de $\mathbf{k}$ peuvent être analytiquement élargies à des valeurs complexes de ces grandeurs. Pour des valeurs de $\mathbf{k}$ réelles, les pôles de la permittivité seront obligatoirement situés dans le demi-plan inférieur de la variable complexe ω.

Pour simplifier, nous considérerons par la suite uniquement des cristaux optiquement isotropes pour lesquels le tenseur $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ se réduit à un scalaire.

Pour des $\mathbf{k}$ réels, les expressions (54.2) et (54.4) de la permittivité ont un pôle unique dans le demi-plan complexe inférieur ω:

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega'(\mathbf{k}) + i\omega''(\mathbf{k}) = \Omega(\mathbf{k}) - i\gamma(\Omega(\mathbf{k})).$$

La partie réelle $\omega'(\mathbf{k}) = \Omega(\mathbf{k})$ correspond à la fréquence des excitons et la partie imaginaire $-\omega''(\mathbf{k}) = \gamma(\Omega\mathbf{k})$ à leur amortissement au cours du temps. D'une manière générale, les pôles $\omega_l(\mathbf{k}) = \omega_l'(\mathbf{k}) + i\omega_l''(\mathbf{k})$ de la permittivité $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ (les zéros de la fonction $\varepsilon^{-1}(\omega, \mathbf{k})$) déterminent pour des $\mathbf{k}$ réels des excitations élémentaires dont la dispersion est $\omega_l'(\mathbf{k})$ et l'amortissement $-\omega_l''(\mathbf{k}) > 0$.

Si nous écrivons l'égalité (54.5) sous la forme

$$\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon^{-1}(\omega, \mathbf{k})\,\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k}),$$

on constate que les pôles du tenseur $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ pour un $\mathbf{k}$ réel correspondent à des excitations élémentaires du cristal dont le champ électrique transversal $\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$ est nul (si $\mathbf{D} \neq 0$). Ce sont des *excitons*. Les interactions électromagnétiques qui ne donnent pas naissance à un champ électromagnétique transversal sont coulombiennes. Par suite les états excitoniques correspondent à des excitations décrites par des interactions coulombiennes entre les différentes charges du cristal.

L'équation $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0$, pour un $\mathbf{k}$ réel, définit des excitations élémentaires du cristal appelées *excitons longitudinaux*, car dans ces états le champ électrique est parallèle au vecteur d'onde. En effet, si, dans l'égalité

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P},$$

$\varepsilon = 0$, le vecteur $\mathbf{P}$ est opposé à $\mathbf{E}$ et $\mathbf{D} = 0$.

Le champ électromagnétique macroscopique (de grande longueur d'onde) est déterminé par les équations de Maxwell, dans lesquelles interviennent des courants étrangers $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. Pour les transformées de Fourier du potentiel vecteur

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int d\omega \int d^3k \mathbf{A}(\omega, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{kr} - \omega t)] \qquad (54.9)$$

et des courants étrangers

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int d\omega \int d^3k \mathbf{j}(\omega, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{kr} - \omega t)] \qquad (54.9a)$$

ces équations sont dans un cristal isotrope :

$$\left[\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega, \mathbf{k})\right]\mathbf{A}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{ic}\mathbf{j}(\omega, \mathbf{k}). \qquad (54.10)$$

La solution générale de l'équation (54.10) est

$$\mathbf{A}(\omega, \mathbf{k}) = \mathbf{A}_{\text{forcé}}(\omega, \mathbf{k}) + \mathbf{A}_{\text{libre}}(\omega, \mathbf{k}), \qquad (54.11)$$

où $\mathbf{A}_{\text{libre}}(\omega, \mathbf{k})$ est le champ dans le cristal en l'absence de courants étrangers. Il vérifie l'équation

$$\left[\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega, \mathbf{k})\right]\mathbf{A}_{\text{libre}}(\omega, \mathbf{k}) = 0. \qquad (54.12)$$

Le potentiel

$$\mathbf{A}_{\text{forcé}}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi}{c}\left[\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega, \mathbf{k})\right]^{-1}\mathbf{j}(\omega, \mathbf{k})$$

caractérise les oscillations forcées du champ sous l'action des courants étrangers. Si nous le remplaçons par sa valeur dans (54.9) nous obtenons

$$\mathbf{A}_{\text{forcé}}(\mathbf{r}, t) = c\int d\omega \int d^3k \mathcal{I}(\omega, \mathbf{k})\mathbf{j}(\omega, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{kr} - \omega t)], \qquad (54.13)$$

où

$$\mathcal{D}(\omega, \mathbf{k}) = 4\pi [\mathbf{k}^2 c^2 - \omega^2 \varepsilon(\omega, \mathbf{k})]^{-1} \quad (54.14)$$

est la *fonction de Green des photons.*

Le potentiel vecteur du champ libre (sans courants étrangers) $\mathbf{A}_{\text{libre}}(\omega, \mathbf{k})$, conformément à (54.12), est non nul seulement pour les valeurs de ω et $\mathbf{k}$ qui vérifient l'équation

$$\left[\mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega, \mathbf{k})\right] = 0. \quad (54.15)$$

Il s'ensuit de l'expression (54.14) que l'équation (54.15) définit les pôles de la fonction de Green des photons.

L'équation (54.15) admet deux types de solutions:

A. Champ spatialement cohérent. Si dans (54.15) le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est supposé réel, nous obtenons deux solutions

$$\omega_l(\mathbf{k}) = \omega_l'(\mathbf{k}) - i\gamma_l(\mathbf{k}), \quad l = 1, 2, \quad (54.16)$$

où les fréquences $\omega_l'(\mathbf{k})$ sont réelles positives et représentent les deux branches des excitations élémentaires appelées *polaritons.* Les fonctions d'onde correspondantes

$$\mathbf{A}_l(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{-\gamma_l(\mathbf{k})t} \exp\{i[\mathbf{kr} - \omega_l'(\mathbf{k})t]\} \quad (54.17)$$

sont spatialement cohérentes, c'est-à-dire qu'à un instant donné, dans un volume infini, on peut les normaliser à la fonction delta. Les polaritons ont une dispersion $\omega_l'(\mathbf{k})$ et une durée de vie moyenne $\tau_l(\mathbf{k}) = 1/\gamma_l(\mathbf{k})$. La figure 68 illustre la dispersion des deux branches considérées dans la région des petits vecteurs d'onde, dans le cas d'une excitation localisée et dans celui d'une excitation excitonique de masse effective positive. On peut considérer les polaritons comme des excitations élémentaires du cristal correspondant aux pôles de la fonction de Green des photons (54.14) dans le demi-plan complexe inférieur de la variable ω, $\mathbf{k}$ étant supposé réel.

B. Champ spatialement incohérent. Si, dans l'équation (54.15), la fréquence est supposée réelle, nous obtenons un vecteur d'onde complexe

$$\mathbf{k}_l(\omega) = \mathbf{Q}_l(\omega) + i\mathbf{\Lambda}_l(\omega). \quad (54.18)$$

Ce vecteur correspond à une onde électromagnétique qui s'amortit en traversant le cristal

$$\mathbf{A}_l(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{-\mathbf{\Lambda}_l(\omega)\mathbf{r}} \exp\{i[\mathbf{Q}_l(\omega)\mathbf{r} - \omega t]\}. \quad (54.19)$$

Cette solution est appelée *onde électromagnétique normale.* Les solutions (54.19) ne peuvent être normalisées dans un cristal infini. Pour $\mathbf{\Lambda}(\omega) \neq 0$, elles ne correspondent à aucune valeur du vecteur

d'onde et ne représentent donc pas des excitations élémentaires du cristal. Pour un milieu non absorbant les fonctions A (ω) dans (54.18) et γ (k) dans (54.16) sont nulles. Dans ce cas les polaritons et les ondes électromagnétiques normales coïncident.

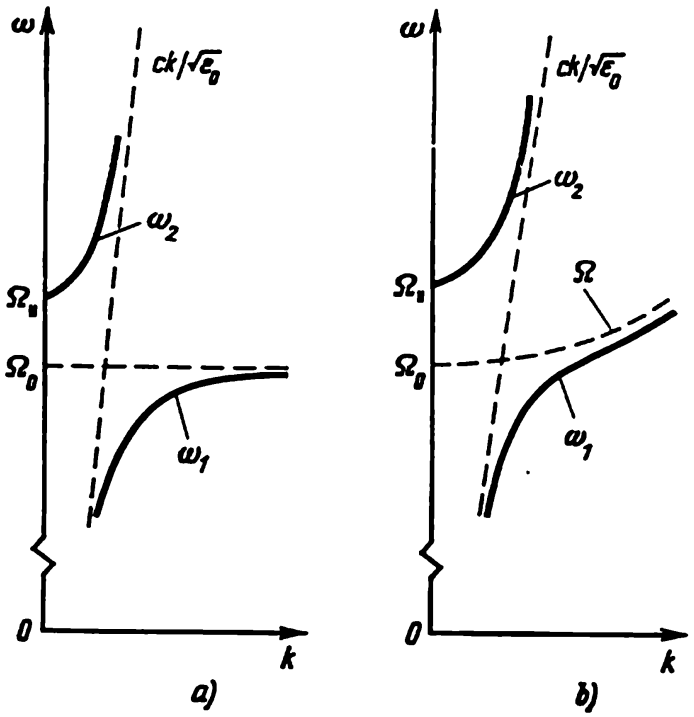


Fig. 68. Courbes de dispersion des deux branches polaritoniques (courbes en trait plein).

a) En l'absence de dispersion spatiale, b) compte tenu de la dispersion spatiale.

En réalité les polaritons s'amortissent toujours (par réémission de lumière ou reconversion de leur énergie en chaleur).

§ 55. Oscillations forcées du champ spatio-cohérent du cristal

Supposons qu'un cristal infini soit soumis à l'instant $t = 0$ à un courant étranger de la forme

$$j_x(\mathbf{r}, t) = j_0 \delta(t)\, e^{iQz}, \quad j_y(\mathbf{r}, t) = j_z(\mathbf{r}, t) = 0,$$

où Q représente le vecteur d'onde réel produit par le courant. La composante de Fourier correspondante de la densité de courant est :

$$j_x(\omega, \mathbf{k}) = j_0 \delta(Q - k_z)\, \delta(k_x)\, \delta(k_y)/2\pi.$$

Dans le cristal, ce courant donne naissance à un champ électromagnétique forcé qui, pour les instants $t > 0$, est défini selon (54.13)

par l'expression

$$A_x(z, t) = \frac{cj_0}{2\pi} e^{iQz} \int d\omega \, \mathcal{D}(\omega, Q) \, e^{-i\omega t}, \tag{55.1}$$

où

$$\mathcal{D}(\omega, Q) = \frac{4\pi}{Q^2c^2 - \omega^2 \varepsilon(\omega, Q)}. \tag{55.2}$$

Pour le calcul de (55.1) nous utiliserons la forme explicite (54.2) de la fonction $\varepsilon(\omega, Q)$. Nous considérerons un champ électromagnétique dont la longueur d'onde excède largement les paramètres du réseau cristallin. Dans ce cas la fréquence des excitons est reliée au vecteur d'onde par la formule

$$\Omega^2(Q) = \Omega_0^2 + \alpha Q^2 c^2, \tag{55.3}$$

où $\alpha \equiv \hbar\Omega_0/(m^*c)$, m^* étant la masse effective de l'exciton. Par la suite nous supposerons $m^* > 0$. Pour $\Omega_0 = 25\,000$ cm^{-1} et m^* égale à la masse de l'électron libre, la valeur de α est $6 \cdot 10^{-6}$. Dans le domaine de fréquences qui nous intéresse, la dispersion des photons dans le cristal est définie par l'expression

$$\omega_Q = cQ/n_0, \quad n_0 = \sqrt{\varepsilon_0},$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

La fréquence de résonance Ω_r est obtenue en égalant les vecteurs d'onde et les fréquences de l'exciton et du photon. A la résonance la valeur du vecteur d'onde est

$$|\mathbf{Q}_r| = \Omega_r n_0/c, \quad \Omega_r \equiv \Omega(\mathbf{Q}_r). \tag{55.4}$$

Posons $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_r$. La permittivité (54.2) devient

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{Q}) = \varepsilon_0 + \frac{f^2}{\Omega_r^2 - \omega^2 - 2i\gamma_r\Omega_r}, \quad \gamma_r \equiv \gamma(\Omega_r). \tag{55.5}$$

Dans ces conditions le champ (55.1) devient

$$A_x(z, t) = \frac{2cj_0}{\varepsilon_0} e^{iQz} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \, \frac{\Omega_r^2 - \omega^2 - 2i\gamma_r\Omega_r}{\square(\omega, \mathbf{Q})} e^{i\omega t}, \tag{55.6}$$

où

$$\square(\omega, \mathbf{Q}) \equiv (\Omega_r^2 - \omega^2)(\Omega_r^2 - \omega^2 - 2i\gamma_r\Omega_r) - f^2\omega^2/\varepsilon_0. \tag{55.7}$$

Les racines de l'équation $\square(\omega, \mathbf{Q}) = 0$ sont égales à

$$\omega_{1,2}^2 = \Omega_r^2 - i\gamma_r\Omega_r \pm \Omega_r \sqrt{f^2/\varepsilon_0 - \gamma_r^2 - i\gamma_r f^2/\Omega_r\varepsilon_0} \tag{55.8}$$

sachant que l'on a toujours $n_0\Omega_r \gg f$. Il convient de considérer deux cas limites [359] :

A. Liaison forte des excitons avec les photons

$$f^2 \gg \varepsilon_0 \gamma_r^2. \tag{55.9}$$

Dans ce cas (55.8) devient

$$\omega_{1,2}^2 \equiv (\omega_{1,2}' + i\omega_{1,2}'')^2 = \Omega_r^2 - i\gamma_s\Omega_r \pm \frac{f}{n_0}\Omega_r \approx$$

$$\approx \left(\Omega_r \pm \frac{f}{2n_0} - i\gamma_r/2\right)^2. \tag{55.10}$$

Les égalités

$$\omega_{1,2}' = \Omega_r \pm f/2n_0, \quad \omega_{1,2}'' \approx -\gamma_r/2 \tag{55.10a}$$

déterminent respectivement les deux branches et l'amortissement des polaritons pour $Q = Q_r$.

Intégrons (55.6) par la méthode des résidus:

$$A_x(z, t) = \frac{i\pi c}{\varepsilon_0} e^{iQ_r z}\left(\frac{e^{-i\omega_1 t}}{\omega_1} + \frac{e^{-i\omega_2 t}}{\omega_2}\right). \tag{55.11}$$

L'expression (55.11) permet de calculer les champs électrique $E_x = -\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t}$ et magnétique $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$ ainsi que l'intensité du rayonnement. Remplaçons ω_1 et ω_2 par leur valeur (55.10). La période d'oscillation du champ étant très petite $2\pi/\Omega_r$, il convient de prendre la moyenne dans le temps du vecteur de Poynting. Nous obtenons ainsi

$$W(t) = We^{-\gamma_r t}\cos^2(ft/2n_0). \tag{55.12}$$

Dans le cas d'une liaison exciton-photon forte (inégalité (55.9)), la densité d'énergie électromagnétique dans le cristal ne diminue pas exponentiellement avec le temps. Ce résultat reste valable pour des excitations localisées, car nous n'avons pas obtenu pour celles-ci une forme explicite de la dispersion spatiale. La fréquence des oscillations de la densité d'énergie est proportionnelle à la différence entre les fréquences des deux branches des polaritons pour $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_r$.

Introduisons le coefficient effectif d'amortissement temporel

$$\gamma_{eff} = \frac{W(0)}{\int_0^\infty W(t)\,dt}. \tag{55.13}$$

Compte tenu de l'inégalité (55.9), remplaçons $W(t)$ par sa valeur (55.12)

$$\gamma_{eff} \approx 2\gamma_r. \tag{55.14}$$

La courbe

$$W_{eff}(t) = W(0)\, e^{-\gamma_{eff} t} \tag{55.15}$$

délimite avec l'axe des abscisses la même surface que la courbe (55.12).

B. Liaison faible des excitons et des photons

$$f^2 \ll \varepsilon_0 \gamma_r^2. \tag{55.16}$$

Dans ce cas (55.8) devient

$$\omega_1^2 \equiv (\omega_1' + i\omega_1'')^2 = \Omega_r^2 + i\frac{f\Omega_r}{2\varepsilon_0\gamma_r}, \quad \omega_2^2 = \Omega_r^2 - 2i\gamma_r\Omega_r.$$

La racine ω_2^2 de l'équation (55.7) ne donne pas de terme dans l'intégrale (55.6) puisque pour $\omega^2 = \omega_2^2$, le numérateur sous le signe d'intégration est nul. La valeur de l'intégrale (55.6) est donc entièrement déterminée par la fréquence ω_1:

$$A_x(z, t) = \frac{i2\pi c j_0}{\varepsilon_0 \Omega_r} \exp\left(-\frac{f^2 t}{4\gamma_r \varepsilon_0}\right) \exp\left[i(Qz - \Omega_r t)\right] \tag{55.17}$$

compte tenu de l'inégalité (55.16). Par conséquent, la densité d'énergie électromagnétique diminue exponentiellement au cours du temps

$$W(t) = W(0) \exp\left(-\frac{f^2 t}{2\varepsilon_0 \gamma}\right). \tag{55.18}$$

Le facteur de l'exponentielle est proportionnel à f^2, c'est-à-dire à la force d'oscillateur F de la transition quantique moléculaire. Ce résultat coïncide avec les résultats obtenus par la méthode des perturbations.

§ 56. Champ électromagnétique créé à la surface d'un cristal par des courants étrangers

Soit un cristal caractérisé par une bande isolée de fréquence Ω_Q:

$$\Omega_Q = \Omega_0 + \frac{\hbar Q^2}{2m^*} \tag{56.1}$$

pour des faibles valeurs du vecteur d'onde Q. Ici m^* est la masse effective de l'exciton, supposée positive. Au voisinage de cette fréquence la permittivité (54.2) est représentée par la formule

$$\varepsilon(\omega, Q) = \varepsilon_0 - \frac{f^2/\omega}{\omega - \Omega_Q + i\gamma(\omega)}. \tag{56.2}$$

Si l'on prend en considération qu'au voisinage de la résonance $Q_r = n_0\Omega_r/c$ et la vitesse de l'exciton est

$$v_0 = \hbar Q_r/m^*, \tag{56.3}$$

l'égalité (56.1) devient

$$\Omega_r = \Omega_0 + v_0 n_0 \Omega_r / 2c. \tag{56.4}$$

Soit une lame cristalline à faces parallèles, limitée par les plans $z = 0$ et $z = d$, sur laquelle tombe perpendiculairement une onde électromagnétique de fréquence ω, polarisée parallèlement à x. Cette onde crée sur les surfaces du cristal $z = 0$ et $z = d$ des courants étrangers [359]:

$$j_x(z, t) = e^{-i\omega t}[j_0\delta(z) + j_d\delta(z - d)], \qquad j_y(z, t) = j_z(z, t) = 0. \tag{56.5}$$

Nous verrons par la suite comment on peut relier l'intensité de ces courants à l'amplitude des ondes incidente et transmise.

Conformément à (54.9a) les transformées de Fourier du courant (56.5) sont

$$j_x(\omega', k) = (j_0 + j_d e^{-ikd}) \frac{\delta(\omega' - \omega)}{2\pi} \delta(k_x)\,\delta(k_y), \quad j_y(\omega, k) = j_z(\omega, k) = 0. \tag{56.6}$$

Substituons celles-ci dans (54.13):

$$A_x(z, t) = \frac{2ce^{-i\omega t}}{\omega^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{[j_0 e^{ikz} + j_d e^{ik(z-d)}]}{\frac{c^2k^2}{\omega^2} - \varepsilon(\omega, k)},$$

$$A_y(z, t) = A_z(z, t) = 0. \tag{56.7}$$

Introduisons l'indice de réfraction complexe

$$N \equiv \frac{ck}{\omega} = n + i\varkappa. \tag{56.8}$$

(56.7) devient

$$A_x(z, t) = \frac{2e^{-i\omega t}}{\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dN \frac{j_0 e^{i\frac{\omega}{c}Nz} + j_d e^{i\frac{\omega}{c}N(z-d)}}{N^2 - \varepsilon(\omega, N)}, \tag{56.9}$$

où, conformément à (56.2) et (56.1),

$$\varepsilon(\omega, N) = \varepsilon_0 - \frac{f^2/2\omega}{\omega - \Omega_0 + i\gamma - v\omega N^2/(2cn_0)}, \tag{56.10}$$

$$n_0^2 = \varepsilon_0, \quad v = \hbar\omega n_0/(cm^*) \tag{56.11}$$

est la vitesse de l'exciton de vecteur d'onde $\omega n_0/c$.

Pour calculer le potentiel vecteur (56.9), nous avons dû supposer que la permittivité $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ était égale à l'unité hors du cristal et prenait des valeurs bien déterminées à l'intérieur ($0 \leqslant z \leqslant d$). Mais ceci est une approximation qui revient à remplacer dans (54.7)

le tenseur $S(\rho, \tau; \mathbf{r})$ par le tenseur $S(\rho, \tau)$ indépendant de $\mathbf{r}$ à l'intérieur du cristal. Au voisinage de la surface $S(\rho, \tau; \mathbf{r})$ peut varier beaucoup avec $\mathbf{r}$. Par suite $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$ ne conserve vraiment son sens physique que dans la profondeur du cristal.

Dès qu'on limite la dimension du cristal, le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ n'est plus une véritable caractéristique des excitations élémentaires. Le spectre des excitations électroniques collectives et les paramètres déterminant leur relaxation dépendent fortement des effets de surface. La résolution exacte du problème de la réflexion et de la propagation à l'intérieur du cristal pour une onde électromagnétique dont la fréquence est voisine des fréquences excitoniques relève d'une étude microscopique. A l'heure actuelle la manière dont s'effectue la relaxation des excitations électroniques n'est pas encore élucidée, et ceci même pour un modèle cristallin idéal bien délimité pour lequel les propriétés moléculaires (ou ioniques) resteraient identiques à la surface de la lame cristalline.

Dans la théorie phénoménologique on tient compte du rôle de la surface par un procédé artificiel. On définit un indice de réfraction et un facteur d'absorption pour des ondes électromagnétiques normales se propageant au voisinage de la surface, ce qui permet de sauvegarder la notion phénoménologique de permittivité. Il faut alors introduire des conditions aux limites supplémentaires reliant l'amplitude de ces ondes à l'indice de réfraction complexe.

Naturellement, le choix de ces conditions n'est pas univoque. C'est pourquoi il n'est pas étonnant que les auteurs des nombreux travaux sur ce sujet [310, 312, 360 à 365] aient choisi des conditions aux limites différentes. Ainsi les fonctions d'ondes excitoniques seront différentes selon le caractère de la réflexion de l'exciton au voisinage de la surface (réflexion totale, réflexion diffuse, etc.).

Pekar [310] fut l'un des premiers à introduire ces conditions aux limites supplémentaires. Supposant nulle la contribution excitonique à la polarisation à la surface du cristal, Pekar calcule le rapport des amplitudes des deux ondes normales *) apparaissant pour les fréquences voisines d'une bande excitonique dipolaire électrique : $\frac{B_2(\omega)}{B_1(\omega)} = \frac{N_1^2(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 - N_2^2(\omega)}$, $N_1(\omega)$ et $N_2(\omega)$ étant les indices de réfraction complexes dans la profondeur du cristal.

Par la suite d'autres conditions aux limites supplémentaires ont été proposées : Ginsburg [360], Agranovitch et Ginsburg [312], Machkévitch [361], Birman et Sein [364], Agarwal, Pattanyak et Wolf [362, 363], Maradudin et Mills [365] et d'autres. Pour établir ces conditions supplémentaires certains travaux [366, 367], en plus de N_1 et N_2, font appel à d'autres paramètres phénoménologiques.

*) En utilisant la notion de dispersion spatiale, Pekar fut le premier à montrer la possibilité d'exciter dans un cristal deux ondes de même fréquence et de même polarisation.

Une analyse comparative des différents aspects du problème est réalisée dans les travaux d'Agranovitch et Hudson [366] et Zeyher, Birman et Breing [367].

Les conditions aux limites supplémentaires doivent être choisies de manière à expliquer le mieux possible les propriétés de surface du cristal en utilisant les indices N_1 et N_2 caractérisant le cristal dans sa profondeur. Ces conditions doivent refléter la nature des états excitoniques : excitons dipolaires et quadrupolaires, excitons de faible ou de grand rayon, etc. Malheureusement dans les travaux mentionnés plus haut, on ne discute pas du rôle fondamental joué par les processus de relaxation des excitons à la surface du cristal. Comme nous le verrons plus loin, ces processus ont une action déterminante sur la propagation de la lumière dans le cristal au voisinage d'une bande d'absorption. Dans certains cas (excitons de masse effective négative, cristaux contenant des impuretés ou des défauts, températures pas trop basses) ils réduisent considérablement le rôle de la dispersion spatiale.

Si l'on se place à la surface du cristal ou dans sa profondeur, les processus de relaxation diffèrent : ceci est dû en partie aux nombreux défauts de surface. Aussi, si l'on néglige cette particularité, il sera difficile de donner une description quantitative détaillée des spectres de réflexion. Par contre la propagation de la lumière à l'intérieur du cristal sera moins sensible à l'effet de surface.

Ne pouvant décrire en détail les particularités de la réflexion de la lumière par des cristaux présentant une dispersion spatiale de la permittivité nous nous proposons d'utiliser l'expression (56.9) pour étudier la propagation de la lumière dans la masse du cristal. Dans ce cas il n'est pas nécessaire d'introduire des conditions supplémentaires pour calculer le rapport des amplitudes des deux ondes électromagnétiques normales se propageant à l'intérieur du cristal. Les résultats obtenus seront exacts dans la mesure où l'on s'intéresse à la propagation d'une onde électromagnétique dans le demi-espace $z > 0$, limité par les courants de surface ($z = 0$) étrangers (56.5). Dans ce qui suit nous nous proposons de calculer, dans différents cas limites, le potentiel vecteur (56.9), les champs électrique E_x et magnétique H_y ainsi que le vecteur de Poynting S_z.

56.1. Champ électromagnétique dans un cristal sans dispersion spatiale. Commençons par le cas le plus simple d'un cristal sans dispersion spatiale, où la fréquence des excitations électroniques du cristal ne dépend pas de $\mathbf{k}$, c'est-à-dire que $\Omega_{\mathbf{k}} = \Omega_0$ et $v = 0$. L'équation

$$N^2 - \varepsilon(\omega) = 0, \tag{56.12}$$

où

$$\varepsilon(\omega) \equiv \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_0 - \frac{f^2/2\omega}{\omega - \Omega_0 - i\gamma}, \tag{56.13}$$

a alors deux racines $N = \pm (n + i\varkappa)$.

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon']^{1/2} \tag{56.14}$$

représente l'indice de réfraction et

$$\varkappa = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon']^{1/2} \tag{56.14a}$$

le coefficient d'absorption.

Au voisinage de la résonance ces grandeurs deviennent

$$n \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_0^2 + f^4/(4\Omega_0^2\gamma^2)} + \varepsilon_0]^{1/2}, \tag{56.15}$$

$$\varkappa \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\varepsilon_0^2 + f^4/(4\Omega_0^2\gamma^2)} - \varepsilon_0]^{1/2}. \tag{56.15a}$$

Loin de la résonance $|\omega - \Omega_0| \gg \gamma$,

$$n \approx n_0 - \frac{f^2}{4n_0\omega(\omega - \Omega_0)}, \quad \varkappa \approx \frac{\hbar\gamma f^2}{4n_0\omega(\omega - \Omega_0)^2}. \tag{56.16}$$

Dans la région $0 \leqslant z \leqslant d$, le potentiel vecteur (56.9) est calculé par la méthode des résidus

$$A_x(z, t) = \frac{2\pi i}{\omega(n + i\varkappa)} e^{-i\omega t} \left[j_0 \exp\left[-\frac{\omega}{c}(\varkappa - in) z \right] + \right.$$
$$\left. + j_d \exp\left[\frac{\omega}{c}(\varkappa - in)(z - d) \right] \right]. \tag{56.17}$$

Utilisant les équations $\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ et $\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$, nous trouvons les composantes non nulles des champs électrique et magnétique à l'intérieur du cristal

$$E_x(z, t) = e^{-i\omega t} \left[E_0 \exp -\frac{\omega}{c} z(\varkappa - in) + E_d \exp \frac{\omega}{c}(z - d)(\varkappa - in) \right],$$
$$H_y(z, t) = (n + i\varkappa) e^{-i\omega t} \left[E_0 \exp\left[-\frac{\omega}{c} z(\varkappa - in) \right] - \right.$$
$$\left. - E_d \exp\left[\frac{\omega}{c}(z - d)(\varkappa - in) \right] \right], \tag{56.18}$$

où

$$\frac{E_0}{j_0} = \frac{E_d}{j_d} = \frac{2\pi}{c(n + i\varkappa)}$$

représentent l'amplitude des ondes se propageant le long de l'axe des z respectivement dans le sens positif et négatif. Les valeurs E_0 et E_d (et, par suite, j_0 et j_d) peuvent être exprimées en fonction de l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente perpendiculaire à la surface de séparation vide-cristal ($z = 0$).

Les indices (i), (r), (t) caractérisent respectivement l'amplitude des champs de l'onde incidente, réfléchie et transmise de fréquence ω : $E_x^{(i)}$, $H_y^{(i)}$; $E_x^{(r)}$, $H_y^{(r)}$; $E_x^{(t)}$, $H_y^{(t)}$. Exprimons les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs à la surface de séparation vide-cristal :

$$\begin{aligned} E_x^{(i)} + E_x^{(r)} &= E_0 + E_d \exp\left[i \frac{\omega d}{c} (n + i\varkappa) \right], \\ H_y^{(i)} + H_y^{(r)} &= (n + i\varkappa) \left\{ E_0 - E_d \exp\left[i \frac{\omega d}{c} (n + i\varkappa) \right] \right\}, \end{aligned} \tag{56.19}$$

$$\begin{aligned} E_x^{(t)} &= E_0 \exp\left[i \frac{\omega d}{c} (n + i\varkappa) \right] + E_d, \\ H_y^{(t)} &= (n + i\varkappa) \left\{ E_0 \exp\left[i \frac{\omega d}{c} (n + i\varkappa) \right] - E_d \right\}. \end{aligned}$$

Sachant que

$$H_y^{(i)} = E_x^{(i)}, \quad H_y^{(r)} = -E_x^{(r)} \text{ et } H_y^{(t)} = E_x^{(t)}, \tag{56.19a}$$

on peut résoudre le système (56.19) et trouver les coefficients de réflexion et de transmission. Le coefficient de transmission est :

$$T(\omega) \equiv \left| \frac{E_x^{(t)}}{E_x^{(i)}} \right|^2 = \frac{16 (n^2 + \varkappa^2) \exp\left(-2 \frac{\omega}{c} \varkappa d \right)}{[(1+n)^2 + \varkappa^2]^2 \left\{ 1 - 2\rho e^{-\frac{2\omega}{c} \varkappa d} \cos\left[2 \left(\beta + \frac{\omega n d}{c} \right) \right] + \rho^2 e^{-4 \frac{\omega}{c} \varkappa d} \right\}}, \tag{56.20}$$

où

$$\sqrt{\rho}\, e^{i\beta} = \frac{1 - N_1}{1 + N_1}, \quad \rho^2 = \left| \frac{1 - N_1}{1 + N_1} \right|^2,$$

N_1 est la racine positive de (56.13). Le coefficient de réflexion est :

$$R(\omega) \equiv \left| \frac{E_x^{(r)}}{E_x^{(i)}} \right|^2 = \frac{\rho^2 \left| 1 - \exp\left(2i \frac{\omega}{c} N_1 d \right) \right|^2}{\left| 1 - \rho^2 \exp\left(2i \frac{\omega}{c} N_1 d \right) \right|^2}.$$

Dans un cristal semi-infini ($d = \infty$), qui n'est limité que d'un côté pour les fréquences ω telles que $\varkappa \neq 0$, le coefficient de réflexion se simplifie :

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - N_1}{1 + N_1} \right|^2.$$

Dans ce cas il n'y a pas d'onde se propageant dans la direction $-z$ et la densité de flux énergétique moyenne dans le temps est représentée par

$$S(z) \equiv \frac{c}{16\pi}(E_x H_y^* + E_x^* H_y) = \frac{cn_0 |E_0|^2}{8\pi} e^{-\frac{2\omega\varkappa}{c}z}. \quad (56.21)$$

Au voisinage de la résonance, conformément à (56.15), tant que $f^2 \ll 2\Omega_0 \gamma \varepsilon_0$, la densité du flux d'énergie décroît exponentiellement

$$S(z) = S(0) \exp\left(-\frac{f^2 z}{2c\gamma n_0}\right). \quad (56.22)$$

56.2. Emission stimulée d'un cristal manifestant une dispersion spatiale. Dans un cristal présentant une dispersion spatiale la vitesse des excitons (56.11) de fréquence ω est différente de zéro. Compte tenu de (56.10), l'expression (56.9) devient [359]

$$A_x(z, t) = \frac{2e^{-i\omega t}}{\omega} \int dN \frac{[N^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0][j_0 e^{i\frac{\omega}{c}Nz} + j_d e^{-i\frac{\omega}{c}(z-d)N}]}{\Xi(\omega, N)}, \quad (56.23)$$

où

$$\Xi(\omega, N) \equiv N^4 - 2[\varepsilon_0 + \zeta(\omega)]N^2 + \varepsilon_0 + 2\zeta(\omega)\varepsilon_0 - f^2 cn_0/(v\omega^2), \quad (56.24)$$

$$\zeta(\omega) \equiv \frac{cn_0}{v\omega}[\omega - \Omega_\omega + i\gamma(\omega)]. \quad (56.25)$$

Les valeurs

$$v = \frac{n_0 \hbar \omega}{m^* c} \qquad \Omega_\omega = \Omega_0 + \frac{v\omega n_0}{2c} \quad (56.26)$$

représentent la vitesse et la fréquence d'un exciton de vecteur d'onde $\omega n_0/c$ et de masse effective positive m^*.

Pour une fréquence donnée réelle ω, les racines de l'équation $\Xi(\omega, N) = 0$ sont égales à

$$N_{1,2}^2(\omega) = \varepsilon_0 + \zeta(\omega) \pm \sqrt{\zeta^2(\omega) + \frac{cn_0 f^2}{\omega v}}. \quad (56.27)$$

On peut alors intégrer (56.23) dans la région $0 \leqslant z \leqslant d$ par la méthode des résidus:

$$A_x(z, t) = \frac{2\pi i}{\omega} e^{-i\omega t} \sum_{l=1,2} B_l(\omega)\left[j_0 \exp\left[i\frac{\omega}{c}N_l z\right] + j_d \exp\left[i\frac{\omega}{c}N_l(d-z)\right]\right]. \quad (56.28)$$

Les coefficients $B_l(\omega)$ représentent les résidus de l'intégrale (56.23):

$$B_1(\omega) = \frac{N_1^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0}{N_1(N_1^2 - N_2^2)}, \quad B_2(\omega) = \frac{N_2^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0}{N_2(N_2^2 - N_1^2)}. \quad (56.29)$$

Utilisant les équations $E_x = \frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t}$, $H_y = \frac{\partial A_x}{\partial z}$, nous trouvons les composantes non nulles des champs électrique et magnétique

$$E_x(z, t) = e^{-i\omega t}\{E_0[e^{i\frac{\omega}{c}N_1 z} + qe^{i\frac{\omega}{c}N_2 z}] + \\ + E_d[e^{-i\frac{\omega}{c}N_1(d-z)} + qe^{-i\frac{\omega}{c}N_2(d-z)}]\}, \quad (56.30)$$

$$H_y(z, t) = e^{-i\omega t}\{E_0[N_1 e^{i\frac{\omega}{c}N_1 z} + qN_2 e^{i\frac{\omega}{c}N_2 z}] - \\ - E_d[N_1 e^{-i\frac{\omega}{c}N_1(d-z)} + qN_2 e^{-i\frac{\omega}{c}N_2(d-z)}]\}, \quad (56.31)$$

où

$$E_0/j_0 = E_d/j_d = \frac{2\pi}{c} B_1(\omega), \quad (56.32)$$

$$q \equiv \frac{B_2(\omega)}{B_1(\omega)} = \frac{N_1[N_2^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0]}{N_2[2\zeta(\omega) + \varepsilon_0 - N_1^2]}. \quad (56.33)$$

Compte tenu des valeurs (56.27) on peut représenter cette expression sous une forme plus simple:

$$q \equiv \frac{B_2(\omega)}{B_1(\omega)} = \frac{N_1(\omega)[\varepsilon_0 - N_1^2(\omega)]}{N_2(\omega)[N_2^2 - \varepsilon_0]}. \quad (56.33a)$$

D'après (56.28), (56.30) et (56.31), dans un cristal d'épaisseur finie se propagent le long de l'axe des z deux ondes, l'une dans le sens positif (d'amplitude proportionnelle à E_0), l'autre dans le sens négatif (d'amplitude proportionnelle à E_d). Chacune de ces ondes se présente à son tour comme une superposition de deux types d'onde d'indices de réfraction complexes N_1 et N_2. Le rapport de leurs amplitudes est déterminé par le facteur (56.33).

Nous pouvons exprimer les amplitudes E_0 et E_d (par suite les densités de courant j_0 et j_d) en fonction des amplitudes des champs électrique $E_x^{(i)}$ et magnétique $H_y^{(i)}$ de l'onde incidente normale. Pour cela il faut écrire les équations de continuité pour les composantes tangentielles des champs aux frontières du cristal ($z = 0, d$).

Compte tenu des égalités (56.19a) il vient:

$$\begin{aligned} E_x^{(i)}+E_x^{(r)} &= (1+q)\,E_0+[e^{i\frac{\omega}{c}N_1d}+qe^{i\frac{\omega}{c}N_2d}]\,E_d,\\ E_x^{(i)}-E_x^{(r)} &= (N_1+qN_2)\,E_0-[N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1d}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2d}]\,E_d,\\ E_x^{(t)} &= [e^{i\frac{\omega}{c}N_1d}+qe^{i\frac{\omega}{c}N_2d}]\,E_0+(1+q)\,E_d,\\ E_x^{(t)} &= [N_1e^{i\frac{\omega}{c}N_1d}+qN_2e^{i\frac{\omega}{c}N_2d}]\,E_0-(N_1+qN_2)\,E_d. \end{aligned} \tag{56.34}$$

Ces équations conduisent à

$$E_0=2E_x^{(i)}M_+/(M_+^2-G_-^2),\quad E_d=-E_0G_-/M_+, \tag{56.35}$$

$$E_x^{(r)}=E_x^{(i)}\,(M_+M_--G_+G_-)/(M_+^2-G_-^2), \tag{56.36}$$

$$E_x^{(t)}=\frac{2E_x^{(i)}}{(M_+^2-G_-^2)}\{[(2+q)\,N_1+qN_2]\,e^{i\frac{\omega}{c}N_1d}+ +q\,[N_1+(1+2q)\,N_2]\,e^{i\frac{\omega}{c}N_2d}\}. \tag{56.37}$$

Pour simplifier nous avons posé

$$\begin{aligned} M_\pm &= 1\pm N_1+q\,(1\pm N_2),\\ G_\pm &= (1\pm N_1)\,e^{i\frac{\omega}{c}N_1d}+q\,(1\pm N_2)\,e^{i\frac{\omega}{c}N_2d}. \end{aligned} \tag{56.38}$$

L'égalité (56.36) permet de calculer le coefficient de réflexion de la lumière

$$R_d(\omega)\equiv\left|\frac{E_x^{(r)}}{E_x^{(i)}}\right|^2=\left|\frac{M_+M_--G_+G_-}{M_+^2-G_-^2}\right|^2.$$

Si le cristal n'est limité que d'un côté ($d=\infty$) et $G_\pm=0$

$$R_\infty(\omega)=\left|\frac{1-N_1+q\,(1-N_2)}{1+N_1+q\,(1+N_2)}\right|^2=\left|\frac{1-\widetilde{N}\,(\omega)}{1+\widetilde{N}\,(\omega)}\right|^2, \tag{56.39}$$

où

$$\widetilde{N}\,(\omega)=\frac{N_1(\omega)+qN_2(\omega)}{1+q} \tag{56.39a}$$

représente l'indice de réfraction complexe d'un cristal semi-infini, définissant le coefficient de réflexion. En l'absence de dispersion spatiale, $q=0$ et (56.39) coïncide avec la formule de Fresnel.

56.3. Amortissement du champ électromagnétique dans un cristal semi-infini. Dans le paragraphe précédent nous avons obtenu les formules générales (56.30) et (56.31) pour les champs électrique et

magnétique du rayonnement créé par un champ extérieur de fréquence ω dans un cristal d'épaisseur finie. Pour évaluer le rôle de la dispersion spatiale et des processus de relaxation des états électroniques il convient de simplifier ces formules trop complexes. Nous supposerons donc le cristal semi-infini ($d = \infty$), ainsi l'onde réfléchie sur la deuxième face $z = \infty$ du cristal est absente.

Pour fixer les idées nous supposerons en outre que la dispersion spatiale ($v \neq 0$) est due à des excitons dont la masse effective est positive (cf. (56.26)). Considérons les cas limites.

A. La dispersion spatiale prédomine. Cette condition est réalisée si la fréquence ω de l'onde extérieure coïncide avec la fréquence de résonance Ω_r (55.4) et si l'on a

$$v_0 f^2 \gg c n_0 \gamma^2 \ (\Omega_r), \tag{56.40}$$

où v_0 est la vitesse de l'exciton de fréquence Ω_r. Dans ce cas, en accord avec (56.25)

$$\zeta(\Omega_r) = i\gamma \frac{cn_0}{v_0 \Omega_r}, \qquad \gamma \equiv \gamma(\Omega_r).$$

Les racines (56.27) ont pour valeur approchée

$$N_{1,2}^2 = \varepsilon_0 \pm \frac{f}{\Omega_r} \sqrt{\frac{cn_0}{v_0}} + i \frac{cn_0 \gamma}{v_0 \Omega_r}. \tag{56.41}$$

Pour un cristal semi-infini, à la résonance les champs (56.30) et (56.31) deviennent

$$\begin{aligned} E_x(z, t) &= -\frac{\pi j_0}{c} e^{-i\Omega_r t} \left[\frac{1}{N_1} e^{i\frac{\Omega_r}{c} N_1 z} + \frac{1}{N_2} e^{i\frac{\Omega_r}{c} N_2 z} \right], \\ H_y(z, t) &= -\frac{\pi j_0}{c} e^{-i\Omega_r t} \left[e^{i\frac{\Omega_r}{c} N_1 z} + e^{i\frac{\Omega_r}{c} N_2 z} \right]. \end{aligned} \tag{56.42}$$

Calculons maintenant la valeur moyenne dans le temps du vecteur de Poynting (56.21). Deux cas se présentent.

a) La force d'oscillateur f est grande et la vitesse des excitons petite. Ceci correspond à *)

$$\sqrt{\frac{c}{v_0 n_0}} \gg \frac{n_0 \Omega_r}{f}. \tag{56.43}$$

---

*) Ecrivons (54.3a) sous la forme approchée $f^2 = \varepsilon_0 (\Omega_\parallel^2 - \Omega_0^2) \approx 2\varepsilon_0 \Omega_r \times$ $\times (\Omega_\parallel - \Omega_0)$. Compte tenu de (56.4) on a $\frac{f}{n_0 \Omega_r} \sqrt{\frac{c}{v_0 n_0}} \approx \sqrt{\frac{\Omega_\parallel - \Omega_0}{\Omega_r - \Omega_0}}$. On peut donc écrire l'inégalité (56.43) sous la forme $\sqrt{\frac{\Omega_r - \Omega_0}{\Omega_\parallel - \Omega_0}} \ll 1$.

Il résulte de (56.41)

$$N_1 = n + i\varkappa, \quad N_2 = \varkappa + in, \tag{56.44}$$

avec

$$n = \left(\frac{f}{\Omega_r}\sqrt{\frac{cn_0}{v_0}}\right)^{1/2}, \quad \varkappa = \frac{\gamma}{2\sqrt{f\Omega_r}}\sqrt{\frac{cn_0}{v_0}}. \tag{56.44a}$$

Substituons (56.42) dans (56.21). Compte tenu de (56.44) nous obtenons la valeur moyenne du vecteur de Poynting

$$S(z) = \frac{S(0)}{2(n+\varkappa)}\left(ne^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa z} + \varkappa e^{-\frac{2\Omega_r}{c}nz} + \right.$$
$$+ e^{-\frac{\Omega_r}{c}(n+\varkappa)z}\left\{(n+\varkappa)\cos\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)z\right] + \right.$$
$$\left.\left. + (n-\varkappa)\sin\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)z\right]\right\}\right). \tag{56.45}$$

Si on suppose en outre $\varkappa \ll n$ cette expression se simplifie

$$S(z) = \frac{1}{2}S(0)\left[e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa z} + \sqrt{2}e^{-\frac{\Omega_r}{c}nz}\cos\left(\frac{\pi}{4} + \Omega_r n\frac{z}{c}\right)\right]. \tag{56.45a}$$

Le flux d'énergie rayonnante présente un amortissement spatial oscillatoire dont la longueur d'onde est

$$\Lambda = 2\pi c/\Omega_r(n - \varkappa) \approx 2\pi c/n\,\Omega_r.$$

Lorsque le facteur $\exp\left[-\frac{\Omega_r}{c}(n + \varkappa)z\right]$ diminue très vite, cette modulation n'apparaît pas. Mais même dans ce cas la variation de la densité de flux pour les petits z ne suit pas une simple loi exponentielle à cause des deux termes figurant dans l'accolade (56.45).

b) La force d'oscillateur f est petite, mais la vitesse du mouvement des excitons est grande. Ceci correspond à

$$\sqrt{\frac{c}{n_0 v_0}} \ll \frac{n_0\Omega_r}{f}. \tag{56.46}$$

Si en outre le paramètre γ est petit, de telle sorte que (56.40) soit vérifiée, l'expression (56.41) donne

$$N_1 = n_1 + i\varkappa, \quad N_2 = n_2 + i\varkappa \tag{56.47}$$

où

$$n_{1,2} \approx n_0 \pm \frac{f}{2\Omega_r}\sqrt{\frac{c}{v_0 n_0}}, \quad \varkappa = \frac{c\gamma}{2v_0\Omega_r} \tag{56.47a}$$

Dans ces conditions la densité de flux d'énergie électromagnétique oscillant avec une fréquence $f/2\sqrt{cn_0v_0}$ diminue conformément

à la loi

$$S(z) = S(0)\, e^{-\frac{\gamma z}{v_0}} \cos^2 \frac{fz}{2\sqrt{cn_0 v_0}}.$$

Cette oscillation traduit l'échange périodique d'énergie entre les photons et les excitons, conditionné par la faible valeur de la constante de relaxation γ.

B. Influence faible de la dispersion spatiale. Au voisinage de la résonance $\zeta(\Omega_r) = i\frac{cn_0\gamma}{v_0\Omega_r}$, cette faible influence équivaut à

$$v_0 f^2 \ll cn_0\gamma^2, \qquad \gamma \equiv \gamma(\Omega_r), \tag{56.48}$$

inverse de l'inégalité (56.40). Dans ce cas (56.27) conduit à

$$N_1^2 = \varepsilon_0 + \frac{if^2}{2\gamma\Omega_r}, \qquad N_2^2 = \varepsilon_0 + 2\zeta(\Omega_r). \tag{56.49}$$

Conformément à (56.33) $q = 0$ et pour un cristal semi-infini on obtient les champs électrique et magnétique sous la forme

$$E_x(z, t) = \frac{1}{N_1} H_y(z, t) = E_0 \exp\left[i\Omega_r\left(\frac{N_1 z}{c} - t\right)\right].$$

Le vecteur de Poynting de l'onde électromagnétique s'amortit selon la loi

$$S(z) = S(0) \exp\left(-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa z\right), \tag{56.50}$$

avec

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_0^2 + f^4/(2\gamma\Omega_r)^2} + \varepsilon_0\right]^{1/2},$$

$$\varkappa = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon_0^2 + f^4/(2\gamma\Omega_r)^2} - \varepsilon_0\right]^{1/2}. \tag{56.51}$$

Ces expressions coïncident exactement avec les expressions analogues (56.15), (56.15a) obtenues en négligeant la dispersion spatiale (cf. § 56.1).

Lorsque la température du cristal augmente, la largeur de la zone excitonique et la vitesse des excitons v_0 diminuent, mais le paramètre γ augmente. L'inégalité (56.40) se transforme alors en l'inégalité (56.48) exprimant la faible influence de la dispersion spatiale.

Loin de la résonance, la dispersion spatiale exerce aussi une faible influence si se trouve vérifiée l'inégalité

$$v(\omega) f^2 \ll cn_0 (\omega - \Omega_\omega)^2. \tag{56.52}$$

L'expression (56.27) devient alors

$$N_1^2(\omega) \equiv (n+i\varkappa)^2 \approx n_0^2 - \frac{f^2}{2\omega(\omega-\Omega_\omega)} + i\,\frac{\gamma(\omega) f^2}{2\omega(\omega-\Omega_\omega)^2}, \quad (56.53)$$

$$N_2^2(\omega) \approx \varepsilon_0 + 2\zeta(\omega). \quad (56.53a)$$

(56.33) conduit approximativement à $q \approx 0$, et les champs électrique et magnétique s'expriment sous la forme d'une onde normale

$$E_x(z, t) = \frac{1}{N_1} H_y(z, t) = E_0 \exp\left[-\frac{\omega}{c}\varkappa z + i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)\right], \quad (56.54)$$

où

$$n = n_0 - \frac{f^2}{4n_0\omega(\omega-\Omega_\omega)}, \qquad \varkappa = \frac{\gamma f^2}{4n_0\omega(\omega-\Omega_\omega)^2}. \quad (56.55)$$

Ces expressions (56.55) coïncident avec les expressions (56.16) obtenues au paragraphe 56.1, en négligeant la dispersion spatiale.

56.4 *. Transmission à travers une lame à faces parallèles. Nous avons montré dans les divisions précédentes que l'inégalité (56.40) concrétisait le rôle important joué par la dispersion spatiale pour des fréquences voisines de la résonance. Cherchons, lorsque cette condition est réalisée, comment l'intensité de la lumière transmise varie en fonction de l'épaisseur de la lame cristalline.

Substituant (56.41) dans (56.33) nous obtenons

$$q_r \equiv \frac{B_2(\Omega_r)}{B_1(\Omega_r)} \approx \frac{N_1}{N_2}. \quad (56.56)$$

Compte tenu de cette égalité à la résonance l'expression (56.37) devient

$$\frac{E_x^{(t)}}{E_x^{(i)}} = \frac{2N_1N_2(N_1+3N_2)\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_1 d} + (N_2+3N_1)\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_2 d}}{[N_2(1+N_1)+N_1(1+N_2)]^2 - [N_2(1-N_1)e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_1 d} + N_1(1-N_2)\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_2 d}]^2}. \quad (56.57)$$

Nous étudierons cette expression pour les deux cas limites considérés au paragraphe 56.3.

a) L'inégalité (56.43) est satisfaite. La valeur des indices de réfraction complexes N_1 et N_2 est donnée par les expressions (56.44). Le coefficient de transmission de la lame cristalline est

$$T(\Omega_r) = \frac{20n^2\Phi(\Omega_r, t)}{(1+2n+2n^2)} \exp\left[-\frac{\Omega_r}{c}(n+\varkappa)d\right], \quad (56.58)$$

où

$$\Phi(\Omega_r, d) \equiv \frac{\operatorname{ch}\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)\,d\right]+\cos\left[\frac{\Omega_r}{c}(n-\varkappa)\,d+\beta\right]}{|1-\{\ldots\}^2|^2}, \qquad (56.59)$$

$$\{\ldots\} \equiv \frac{[\varkappa+i(1-n^2-\varkappa^2)]\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_1 d}-[n+i(1-n^2-\varkappa^2)]\,e^{i\frac{\Omega_r}{c}N_2 d}}{\varkappa+n+i[2\varkappa^2+2n^2+n+\varkappa]},$$

$$\beta = \operatorname{arctg} 3 - \operatorname{arctg} 1/3 \approx 53°.$$

Le dénominateur de (56.59) exprime les réflexions multiples de l'onde sur les deux faces de la lame. Le numérateur de (56.59) rend compte du rôle de la dispersion spatiale.

b) L'inégalité (56.46) est satisfaite. La valeur des indices de réfraction N_1 et N_2 est fixée par (56.47). Le coefficient de transmission devient

$$T(\Omega_r) \approx$$

$$\approx \frac{16(n_0^2+\varkappa^2)\,e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa d}\cos^2(fd/2\sqrt{cn_0v_0})}{[(1+n_0)^2+\varkappa^2]^2\left[1-2Re^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa d}\cos\left(2\frac{\Omega_r}{c}n_0 d+2\beta\right)\right]}, \qquad (56.60)$$

où

$$R=\frac{(n_0-1)^2+\varkappa^2}{(n_0+1)+\varkappa^2}, \quad \beta=\operatorname{arctg}\frac{2n_0\varkappa}{1+\varkappa^2-n_0^2}. \qquad (56.61)$$

Les expressions (56.59) et (56.60) montrent que les oscillations spatiales dues aux réflexions multiples sur les faces de la lame s'amortissent assez rapidement (l'onde réfléchie traverse la lame au moins 3 fois) et ont une autre périodicité que les oscillations dues à la dispersion spatiale. Dans certains cas, ces dernières oscillations n'apparaissent pas non plus. Néanmoins on doit observer dans ces cas une variation non exponentielle de $T(\Omega_r)$ lorsque l'épaisseur de la lame varie.

Les premières tentatives pour montrer expérimentalement les effets de la dispersion spatiale dans les cristaux moléculaires furent réalisées dans les travaux de Brodine et de Pékar [368]. Etudiant, au voisinage des bandes d'absorption propre ($\Omega \sim 25\,200$ cm^{-1}), des lames minces d'anthracène à 20 K, ils découvrirent que l'intensité lumineuse absorbée variait de manière oscillatoire avec l'épaisseur du cristal (pour de faibles épaisseurs), plus précisément pour une fréquence $\Omega = 25\,108$ cm^{-1} la période des oscillations étant de $\Lambda \approx 0{,}06$ μ.

Une variation non exponentielle de l'absorption a été observée par Délukov et Klimoucheva [369 à 371] sur des lames monocristallines de paradichlorobenzène et de paradibrombenzène à 4 K. Les

résultats obtenus [369] sont illustrés par la figure 69. On a représenté pour deux polarisations de la lumière la variation de $\lg(1/T_d)$ [369] en fonction de l'épaisseur de la lame, successivement pour la transition électronique pure Ω_r (force d'oscillateur $\sim 0{,}005$) et pour une transition vibronique (dont la force d'oscillateur est environ 20 fois plus petite). On voit sur le dessin que pour une force

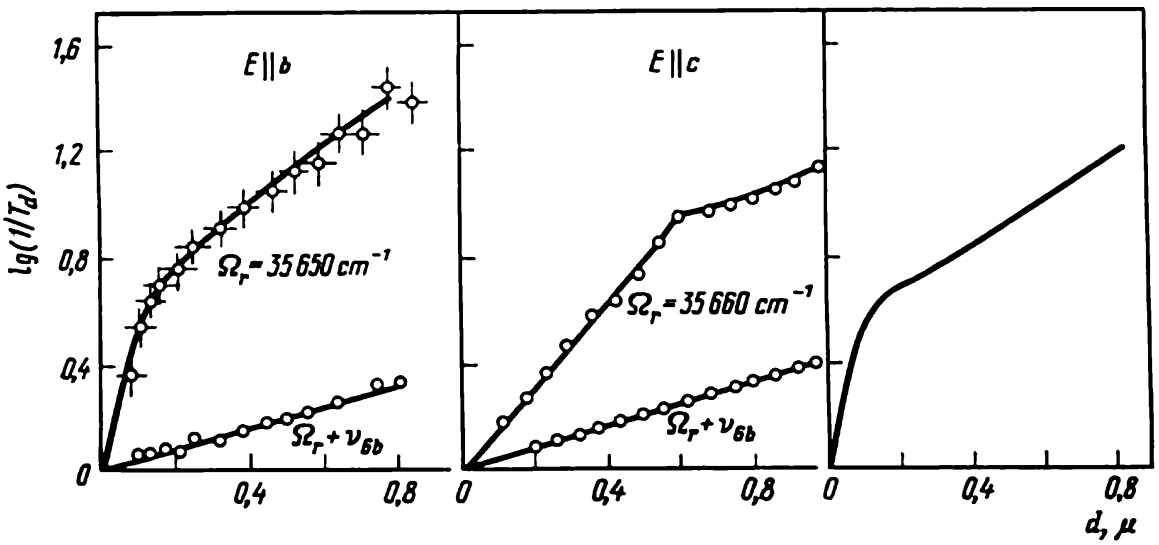


Fig. 69. Variation de $\lg(1/T_d)$ en fonction de l'épaisseur d'un cristal de paradichlorobenzène à 4 K, pour la transition électronique pure Ω et pour la transition vibronique $\Omega_r + \nu_{6b}$, pour deux polarisations différentes de la lumière.

Résultats expérimentaux de Délukov et Klimoucheva [369]. La courbe théorique (à droite) répond à la formule (56.45).

d'oscillateur petite, la dispersion spatiale n'apparaît pas. La courbe théorique de la figure 69, construite d'après la formule (56.45), reflète qualitativement la dépendance expérimentale observée pour la transition électronique pure.

La figure 70 montre la variation de $\lg(1/T_d)$ en fonction de l'épaisseur pour deux températures 4 K et 100 K (cristal de paradichlorobenzène, fréquence 35 650 cm^{-1}). Lorsque la température augmente, le paramètre d'amortissement γ augmente, le rôle de la dispersion spatiale diminue et la dépendance $\lg(1/T_d)$ en fonction de d tend à devenir linéaire. On observe les mêmes effets lorsqu'on s'éloigne de la fréquence de résonance (fig. 71). Si la différence $|\omega - \Omega_r|$ (56.52) augmente, le rôle de la dispersion spatiale diminue et la propagation de la lumière dans le cristal ressemble de plus en plus à la propagation d'une onde électromagnétique normale.

56.5. Dispersion spatiale et excitons de masse effective négative. Nous avons montré plus haut que les effets de la dispersion spatiale

diminuaient loin de la résonance. Pour étudier ces effets lorsque la masse effective des excitons est négative, il convient de se placer à la résonance ($\omega = \Omega_r$, $Q_r = \Omega_r n_0/c$).

Dans ce cas la vitesse des excitons

$$v_0 = -\hbar Q_r / |m^*| \qquad (56.62)$$

est antiparallèle au vecteur d'onde Q_r.

A basse température, pour des excitons de masse effective positive, le paramètre de relaxation $\gamma(\Omega_r)$ est très petit. Par contre pour des

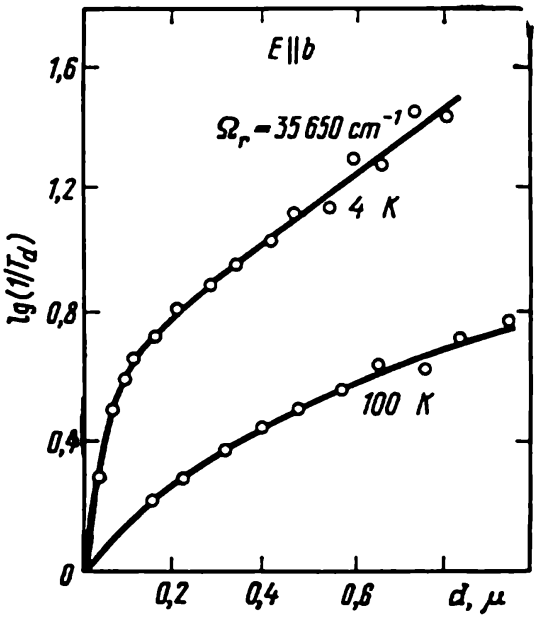


Fig. 70. Variation de lg $(1/T_d)$ en fonction de l'épaisseur d'un cristal de paradichlorobenzène pour les températures 4 K et 100 K.

Résultats expérimentaux de Délukov et Klimoucheva [369].

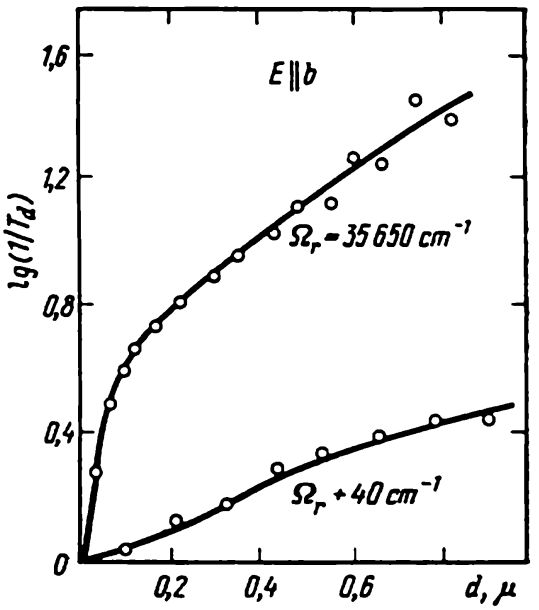


Fig. 71. Variation de lg $(1/T_d)$ en fonction de l'épaisseur d'un cristal de paradichlorobenzène à 4 K pour deux fréquences.

Résultats expérimentaux de Délukov et Klimoucheva [369].

excitons de masse effective négative, même au zéro absolu, $\gamma(\Omega_r)$ peut être important. En effet, dans le premier cas $m^* > 0$, la fréquence de résonance Ω_r est proche du minimum de la zone excitonique, seuls les processus d'absorption de phonons du réseau contribuent à la relaxation. Dans le deuxième cas $m^* < 0$, Ω_r est voisine du maximum de la zone excitonique, l'excitation d'un grand nombre de phonons augmente de manière significative la relaxation. Par suite la condition

$$cn_0\gamma^2 \ll |v_0| f^2 \qquad (56.63)$$

exprimant la prédominance de la dispersion spatiale sera beaucoup moins souvent vérifiée même pour des très basses températures.

Supposons toutefois que (56.63) soit réalisée et déterminons (conformément à [372]) les caractéristiques de la transmission d'une lumière de fréquence ω à travers un tel cristal.

Si l'inégalité (56.63) est vérifiée, les racines (56.27) de l'équation $\Xi(N, \Omega_r) = 0$ ont pour valeurs approchées

$$N^2_{1,2}(\Omega_r) \equiv (n_{1,2} + i\varkappa_{1,2})^2 = \varepsilon_0 \pm i\varepsilon_{1,2}, \tag{56.64}$$

où

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{1}{\Omega_r}\sqrt{\frac{cn_0}{|v_0|}}\left(f \mp \gamma\sqrt{\frac{cn_0}{|v_0|}}\right) > 0. \tag{56.65}$$

De l'égalité (56.64) il résulte

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_1^2}+\varepsilon_0\right)^{1/2}, \quad \varkappa_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_1^2}-\varepsilon_0\right)^{1/2},$$

$$n_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_2^2}+\varepsilon_0\right)^{1/2}, \quad \varkappa_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\varepsilon_0^2+\varepsilon_2^2}-\varepsilon_0\right)^{1/2} \tag{56.66}$$

et $\varkappa_2 > \varkappa_1 > 0$.

Substituant (56.66) dans (56.42), nous trouvons les champs lectrique et magnétique dans un cristal semi-infini sous la forme

$$E_x(z, t) = -\frac{\pi}{c} j_0 e^{-i\Omega_r t}\left\{\frac{\exp\left[i\frac{\Omega_r}{c}(n_1+i\varkappa)z\right]}{n_1+i\varkappa_1} - \frac{\exp\left[i\frac{\Omega_r}{c}(-|n_2|+i\varkappa_2)z\right]}{|n_2|-i\varkappa_2}\right\},$$

$$H_y(z, t) = -\frac{\pi}{c} j_0 e^{-i\Omega_r t}\left\{\exp\left[\frac{\Omega_r}{c}(-\varkappa_1+in_1)z\right] + \exp\left[\frac{\Omega_r}{c}(-\varkappa_2-i|n_2|)z\right]\right\}. \tag{56.67}$$

Les champs électrique et magnétique dans le cristal sont représentés par la superposition de deux ondes normales de fréquence $\omega = \Omega_r$, d'indices de réfraction n_1 et $|n_2|$, se propageant à l'encontre l'une de l'autre. La moyenne temporelle de la densité de flux d'énergie est :

$$S(z) = S(0)\left(\frac{n_1}{n_1^2+\varkappa_1^2}e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa_1 z} - \frac{|n_2|}{n_2^2+\varkappa_2^2}e^{-\frac{2\Omega_r}{c}\varkappa_2 z} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2}e^{-\frac{\Omega_r}{c}(\varkappa_1+\varkappa_2)z}\left\{a\cos\left[\frac{z\Omega_r}{c}(n_1+|n_2|)\right] + b\sin\left[\frac{z\Omega_r}{c}(n_1+|n_2|)\right]\right\}\right),$$

où

$$a \equiv \frac{n_1}{n_1^2+\varkappa_1^2} - \frac{|n_2|}{n_2^2+\varkappa_2^2}, \quad b \equiv \frac{\varkappa_1}{n_1^2+\varkappa_1^2} + \frac{\varkappa_2}{n_2^2+\varkappa_2^2}.$$

On constate que la période des oscillations spatiales amorties de cette grandeur ne s'exprime plus sous la forme $\frac{2\pi c}{\Omega_r (n_1 - |n_2|)}$ comme pour les excitons de masse effective positive, mais devient $\Lambda = \frac{2\pi c}{\Omega_r (n_1 + |n_2|)}$.

56.6. Modification des courbes de dispersion au passage d'une température « critique ». Dans les sections précédentes de ce paragraphe, nous avons étudié la transmission d'une lumière de longueur d'onde déterminée à travers le cristal, à une température donnée. Pour des très basses températures, au voisinage de la résonance, l'absorption de la lumière par un cristal à bandes excitoniques larges ne s'effectue pas suivant une loi exponentielle. Lorsque la température augmente, ou lorsqu'on s'éloigne de la résonance, l'intensité transmise varie exponentiellement avec l'épaisseur du cristal. A présent examinons en détail les conditions de passage d'un type de loi à l'autre lorsque la température ou la fréquence varient. Le raisonnement utilisé dans ce qui suit est développé dans les travaux de Myasnikov et de l'auteur [373].

Supposons que le cristal présente une bande isolée d'états excitoniques dont le carré de la fréquence vérifie, pour $ka \ll 1$ (les vecteurs d'onde étant parallèles à l'axe z), une équation du type (55.3)

$$\Omega_{\mathbf{k}}^2 = \Omega_0^2 + \alpha \mathbf{k}^2 c^2.$$

Pour les excitons de la première bande d'absorption excitonique de l'anthracène $\alpha \approx 10^{-8}$; pour ceux de la première bande d'absorption excitonique du sulfure de cadmium $\alpha \approx 10^{-5}$.

Si le moment dipolaire de l'exciton est dirigé parallèlement à l'axe x, pour des fréquences voisines de Ω_0, la composante $\varepsilon_{xx}(\omega, \mathbf{k})$ du tenseur de permittivité peut être exprimée sous la forme (54.2). Du fait que nous ne nous intéressons pas seulement à la fréquence de résonance $\omega = \Omega_r$, il serait erroné de choisir une expression simplifiée du type (56.2). Donc on prendra

$$\varepsilon_{xx}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_0 - f^2 \{[\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega_{\mathbf{k}}^2\}^{-1},$$

où le paramètre f^2 couplant les photons et les excitons s'exprime selon (54.3) et (54.3a). Le paramètre d'amortissement des excitons $\gamma(\omega)$ est une fonction de la fréquence et de la température du cristal.

Etudions les oscillations forcées du potentiel vecteur sous l'action de courants étrangers

$$j_x(z, t) = j_0 e^{-i\omega t} \delta(z), \quad j_y(z, t) = j_z(z, t) = 0.$$

Conformément aux équations de Maxwell macroscopiques, le potentiel vecteur $A(z, t)$ pour un cristal semi-infini $(0 \leqslant z < \infty)$ est représenté par l'intégrale

$$A_x(z, t) = \frac{c}{2\pi} j_0 \int dk \mathscr{D}_{xx}(\omega, k) e^{ikz}, \quad z \geqslant 0, \tag{56.68}$$

où

$$\mathscr{D}_{xx}(\omega, k) = 4\pi [c^2k^2 - \omega^2 \varepsilon_{xx}(\omega, k)]^{-1} \tag{56.68a}$$

est la fonction de Green des photons. Cette fonction peut être analytiquement généralisée aux valeurs complexes de k.

Selon la méthode des résidus, $A_x(z, t)$ s'exprime comme une somme de deux termes

$$A_x(z, t) = j_0 \sum_{l=1}^{2} B_l \exp[i(k_l z - \omega t)]. \tag{56.69}$$

où k_l correspond aux pôles de la fonction de Green des photons $\mathscr{D}_{xx}(\omega, k)$ dans le plan complexe; B_l sont des coefficients proportionnels aux résidus de l'expression sous le signe d'intégration (56.68) pour $k = k_l$. Comme la permittivité n'est définie que dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, l'expression (56.69) n'a de sens que pour

$$a \mid k_l \mid \ll 1.$$

Chaque terme de (56.69) peut être appelé *onde normale* (§ 54). Dans la région des fréquences ω réelles correspondant à l'absorption, l'amplitude des ondes normales dépend exponentiellement de z sous la forme $\sim \exp(-z \operatorname{Im} k_l)$. En général les ondes normales ne coïncident donc pas avec les excitations élémentaires de grande longueur d'onde (polaritons), qui par définition sont caractérisées par un vecteur d'onde réel (et une fréquence complexe) et sont par conséquent spatialement cohérentes.

L'indice de réfraction complexe, défini par $N = ck/\omega$, permet d'écrire la fonction de Green (56.68a) sous la forme

$$\mathscr{D}_{xx} = \frac{4\pi^2}{\omega} \mathscr{L}(\omega, N) [(N^2 - \varepsilon_0) \mathscr{L}(\omega, N) + f^2]^{-1},$$

où

$$\mathscr{L}(\omega, N) = (\omega + i\gamma)^2 - \Omega_0^2 - \alpha N^2 \omega^2. \tag{56.70}$$

Le potentiel vecteur (56.68) s'exprime alors par

$$A_x(z, t) = \frac{2}{\omega} j_0 e^{-i\omega t} \int dN \frac{\mathscr{L}(\omega, N) \exp(i\omega N z/c)}{(N^2 - \varepsilon_0) \mathscr{L}(\omega, N) + f^2}. \tag{56.71}$$

Les pôles de l'expression sous le signe d'intégration (56.71) dans le plan complexe de la variable N sont déterminés par l'équation

$$(N^2 - \varepsilon_0) \mathscr{L}(N, \omega) + f^2 \equiv -\alpha^2 \omega^2 N^4 + p(\omega) N^2 + q(\omega) = 0, \tag{56.72}$$

où

$$p(\omega) \equiv p_1 + ip_2 = [\omega + i\gamma(\omega)]^2 - \Omega_0^2 + \alpha\varepsilon_0\omega^2,$$
$$p_1 \equiv \omega^2(1+\alpha\varepsilon_0) - \Omega_0^2 - \gamma^2(\omega), \quad p_2 \equiv 2\omega\gamma(\omega);$$
$$q(\omega) \equiv q_1 + iq_2 = \varepsilon_0[\Omega_\parallel^2 - (\omega + i\gamma)^2],$$
$$q_1 \equiv \varepsilon_0(\Omega_\parallel^2 + \gamma^2(\omega) - \omega^2), \quad q_2 \equiv -2\varepsilon_0\omega\gamma(\omega);$$
$$f^2 = \varepsilon_0(\Omega_\parallel^2 - \Omega_0^2).$$

L'équation (56.72) admet deux racines différentes

$$2\alpha\omega^2 N_{1,2}^2 = p(\omega) \pm \sqrt{\Delta(\omega)} \tag{56.73}$$

en supposant $\alpha \neq 0$ (la dispersion spatiale est différente de zéro) et

$$\Delta(\omega) \equiv p^2(\omega) + 4\alpha q(\omega) \neq 0. \tag{56.73a}$$

L'expression (56.69) devient

$$A_x(z, t) = j_0 \sum_{l=1}^{2} B_l \exp\left[i\omega\left(N_l\frac{z}{c} - t\right)\right], \tag{56.74}$$

où

$$B_1 = \frac{\alpha(N_2^2 - \varepsilon_0)}{\omega N_1(N_2^2 - N_1^2)}, \quad B_2 = \frac{\alpha(N_1^2 - \varepsilon_0)}{\omega N_2(N_1^2 - N_2^2)}. \tag{56.75}$$

Ainsi, lorsque la condition (56.73a) est vérifiée, (56.74) est représentée par la superposition de deux ondes normales dont les amplitudes sont dans le rapport :

$$\frac{B_1}{B_2} = -\frac{N_2(N_2^2 - \varepsilon_0)}{N_1(N_1^2 - \varepsilon_0)}. \tag{56.76}$$

Ce rapport devient très grand quand $N_2 \gg N_1$. Par exemple pour $|N_2| = 10\,|N_1| \gg \varepsilon_0$, le rapport $|B_1/B_2| > 10^3$. L'onde normale d'indice de réfraction complexe élevé est pratiquement inexistante.

Cherchons à présent à quelle condition s'annule le discriminant $-\Delta(\omega)$ de l'équation (56.72) quadratique en N_2. Les parties réelle Δ_1 et imaginaire Δ_2 de $\Delta \equiv \Delta_1 + i\Delta_2$ doivent s'annuler simultanément

$$\Delta_1(\omega) \equiv [\omega^2(1 + \alpha\varepsilon_0) - \gamma^2 - \Omega_0^2]^2 - 4\omega^2\gamma^2 + \\ + 4\alpha\omega^2\varepsilon_0[\Omega_\parallel^2 + \gamma^2 - \omega^2] = 0, \tag{56.77}$$
$$\Delta_2(\omega) \equiv 4\omega\gamma[\omega^2(1 - \alpha\varepsilon_0) - \gamma^2 - \Omega_0^2] = 0. \tag{56.77a}$$

En général ce système est impossible. Toutefois pour certains cristaux, au voisinage d'une bande excitonique de masse effective positive, la condition $\Delta = 0$ peut être réalisée. En effet la grandeur γ, fonction de la fréquence, dépend aussi sensiblement de la tempé-

rature T de telle sorte que $\Delta(\omega, T) = 0$ lorsque

$$\omega_0 = \sqrt{(1-\alpha\varepsilon_0)(\Omega_0^2+\alpha f^2)}, \tag{56.78}$$

et pour une température T_0, telle que

$$\gamma(\omega_0, T_0) = f\sqrt{\alpha} \equiv \gamma_0. \tag{56.79}$$

La température T_0 et la fréquence ω_0 sont qualifiées de « *critiques* ». A la température et à la fréquence « critiques » les deux ondes normales coïncident ($N_1 = N_2$; $B_1 = B_2$), c'est-à-dire qu'elles ont même amplitude, même indice de réfraction et même coefficient d'absorption. Comme α est petit, on constate que la fréquence critique (56.78) dépasse de peu la fréquence de résonance. Par exemple dans l'anthracène $(2\pi c)^{-1}(\omega_0 - \Omega_0)$ est égal à 10^{-3} cm^{-1} et dans le cristal de CdS, voisin de 1 cm^{-1}. Les coefficients d'amortissement critiques des excitons $\gamma_0/(2\pi c)$ sont respectivement de $\sim$0,4 cm^{-1} dans l'anthracène et $\sim$3 cm^{-1} dans CdS.

Peut-on atteindre ces valeurs de γ_0 dans des cristaux réels? Apparemment, pour des cristaux de CdS la valeur $(2\pi c)^{-1}\gamma_0 \approx 3$ cm^{-1} peut être obtenue pour des températures pas trop basses. Comme le montrent les calculs [318], pour des cristaux d'anthracène à basse température, $\gamma(\omega)$ est très petit au voisinage de la fréquence de résonance pour les excitons de masse effective positive. Cependant il est plausible d'ajuster la valeur de l'interaction exciton-phonon en prenant $g = 0{,}01$ et d'utiliser d'autres paramètres du cristal d'anthracène définis dans [318]. On obtient alors $T_0 \approx 15$ K. A cette température, $\Delta(\omega, T_0)$ s'annule au voisinage d'une fréquence située 10^{-3} cm^{-1} plus élevée que la fréquence de résonance.

Les paramètres du cristal d'anthracène introduits dans [318] sont sujets à caution. Ainsi si le paramètre d'interaction exciton-phonon g augmente et que la fréquence ν des phonons les plus actifs diminue, la température critique diminue selon la loi

$$gf \approx 4\Omega_0\sqrt{\alpha}\left(\exp\frac{\nu}{T_0} - 1\right).$$

Pour des cristaux d'anthracène très purs, dans la région de la première bande excitonique ($m^* > 0$), la température critique T_0 dépasse 15 K. Les impuretés et les défauts augmentent sensiblement la grandeur $\gamma(\Omega_0, T)$, par suite abaissent la température critique. Dans quelques cristaux la grandeur $\gamma(\Omega_0, T)$ dépasse $f\sqrt{\alpha}$ pour toute température $T \geqslant 0$ et l'égalité (56.79) n'est plus réalisée. Dans de tels cas la notion de température critique perd son sens.

Pour des excitons de masse effective négative, on doit s'attendre à des valeurs de $\gamma(\Omega_0, T)$ relativement grandes. L'égalité (56.79) n'est alors plus vérifiée ou n'est valable que pour des températures très basses.

Supposons que cette égalité (56.79) soit réalisée pour une température critique $T_0 \neq 0$. Considérons plus en détail le système des ondes normales dans le cristal pour des températures supérieures et inférieures à la température critique. Il est commode d'utiliser un modèle de cristal d'anthracène, pour lequel la forme des zones excitoniques et le rôle de l'interaction exciton-phonon ont fait l'objet de nombreux calculs [276, 318]. Choisissons le modèle d'interaction exciton-phonon utilisé dans [318]. Nous supposerons que les excitons interagissent avec une branche de phonons acoustiques et une branche optique de constantes d'interaction $g_{ac} = g_{opt} = 0{,}01$. Les autres paramètres de la théorie sont les suivants :

$$\varepsilon_0 = 4, \quad (2\pi c)^{-1}\,\Omega_{opt} = 50 \text{ cm}^{-1},$$
$$(2\pi c)^{-1}\,\Omega_{ac} = 30 \text{ cm}^{-1}.$$

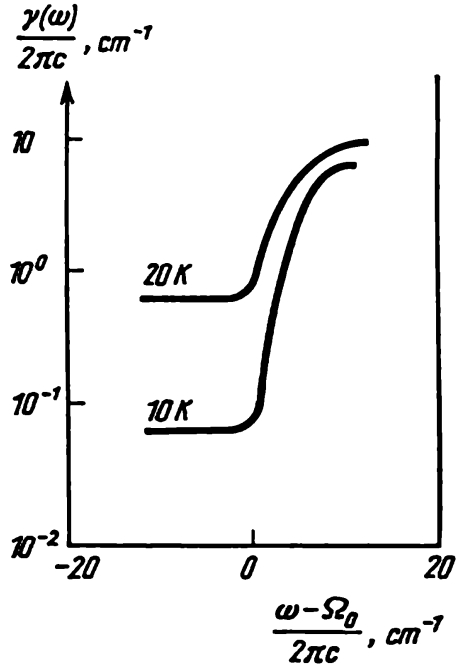


Fig. 72. Coefficient d'amortissement des excitons pour deux températures.

Les valeurs de α et de f calculées dans [318] ont été mentionnées plus haut. Sur la figure 72 sont représentées les fonctions $\gamma(\omega)$, construites d'après [318] pour deux températures 10 et 20 K.

La figure 73, *a* donne la variation de $N_1(\omega)$ et $N_2(\omega)$ calculée d'après la formule (56.72). La fonction $\gamma(\omega)$ utilisée correspond à une température de 20 K supérieure à la « température critique » $T_0 = 15$ K du modèle. Les courbes continues représentent les parties réelles n_1 et n_2 des indices complexes $N_1(\omega)$ et $N_2(\omega)$, les courbes en pointillé les parties imaginaires $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$. L'échelle des ordonnées est logarithmique. On constate sur la figure 73, *a* que si $|N_2| \gg |N_1|$ l'onde normale d'indice complexe N_2 apparaît avec une amplitude très faible. Si en outre $\varkappa_2 \gg \varkappa_1$, celle-ci s'amortit très vite. La lumière qui se propage dans le cristal est décrite pratiquement par une onde normale d'indice de réfraction n_1 et de coefficient d'absorption $\varkappa_1$. Ces valeurs diffèrent peu des valeurs calculées dans [318] lorsqu'on néglige la dispersion spatiale.

Pour des températures inférieures à la température « critique » la variation de N_1 et N_2 en fonction de la fréquence est représentée sur la figure 73, *b*. Dans la région $\omega < \Omega_0$, $|N_2| < |N_1|$, et dans l'expression (56.74) n'intervient que l'onde d'indice de réfraction $n_2 \neq 0$ et de coefficient d'absorption $\varkappa_2 \approx 0$. Dans la région $\omega > \Omega_0$, $|N_1| < |N_2|$ et c'est la première onde d'indice de réfraction $n_1 < n_2$ et de coefficient d'absorption $\varkappa_1 \ll \varkappa_2$ qui prédomine. Ainsi

la courbe de dispersion $n(\omega)$, pour des températures inférieures à la température « critique », varie significativement avec la fréquence. Pour les valeurs de Ω_0, lorsque la fréquence augmente, l'indice de réfraction augmente; puis au voisinage de Ω_0 on passe brusquement de la courbe $n_2(\omega)$ à la courbe $n_1(\omega)$. A cette fréquence chacune des deux ondes normales d'indices de réfraction $n_1(\omega)$ et $n_2(\omega)$ contribue à parts égales à la formule (56.74), si leurs coefficients d'absorption $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ sont proches. Dans ce domaine de fréquences, l'indice de réfraction du cristal n'a pas de valeur bien définie, et le

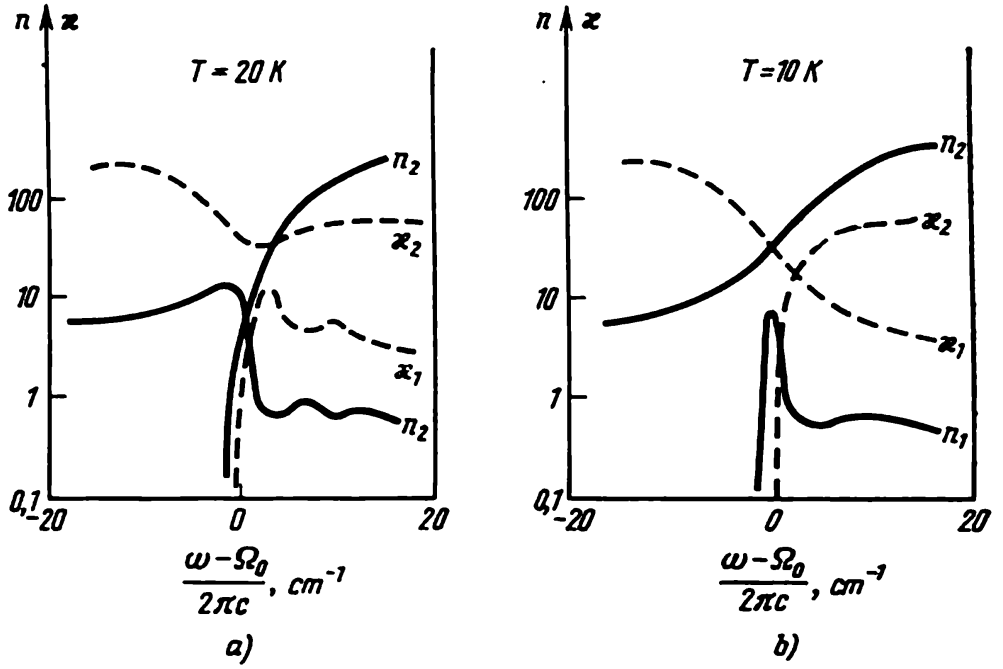


Fig. 73. Indices de réfraction n_1 et n_2 et coefficients d'absorption $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ des deux ondes normales se propageant dans le cristal, pour deux températures différentes.

faisceau de lumière transmis par le cristal perd sa cohérence (superposition d'ondes n'ayant pas la même différence de chemin optique). La perte de cohérence se manifesterait surtout pour des fréquences et des températures voisines des valeurs « critiques » ω_0 et T_0, puisque dans ce cas les contributions des deux ondes normales à la superposition sont comparables. Au point critique (ω_0, T_0) les deux ondes normales coïncident. En pratique ce cas est difficile à réaliser, car il faudrait disposer d'une lumière quasi monochromatique.

Cette théorie a reçu une confirmation qualitative dans les travaux de Brodine, Davydova et Strachnikova [374], qui ont étudié la biréfringence dans les cristaux CdS au voisinage de la bande excitonique $A_{n=1}$ dans l'intervalle de température 4 à 80 K. Les cristaux se présentent sous la forme de lamelles monocristallines d'une

épaisseur de 0,18 μ et 0,33 μ, fixées sans contraintes de contact. La biréfringence entre 4,2 et 15 K au voisinage de la résonance met en évidence deux ondes normales, l'indice de l'une d'entre elles, pour des fréquences inférieures à la résonance, atteint de grandes valeurs (~11). Pour des fréquences supérieures à la résonance apparaît une deuxième onde dont l'indice de réfraction est beaucoup moins élevé. Pour des températures supérieures à 50 K il y a seulement une onde dont la courbe $n_2(\omega)$ correspond à ce que l'on devrait observer en l'absence de dispersion spatiale. Ceci montre que pour des cristaux très purs de sulfure de cadmium, la température critique de transformation des courbes de dispersion se situe entre 25 et 50 K.

Pour une température inférieure à la valeur critique, dans la zone d'absorption excitonique, l'une des ondes normales présente un indice de réfraction beaucoup plus élevé que celui de l'autre onde (pour des valeurs de ω inférieures à Ω_0, $\varkappa_1 > \varkappa_2$, pour des valeurs supérieures à Ω_0, $\varkappa_1 < \varkappa_2$, voir fig. 73, *b*). Une telle onde s'amortit plus vite. C'est pourquoi lorsque l'épaisseur du cristal augmente, l'intensité de la lumière transmise ne décroît pas d'abord suivant une loi exponentielle (au voisinage de la résonance, même pour de faibles valeurs de l'épaisseur, les deux ondes participent avec des amplitudes comparables). Puis, lorsque le coefficient d'absorption diminue, l'intensité décroît exponentiellement (cf. l'expression (56.45)). Dans ces conditions l'onde transmise par un cristal pas trop épais est cohérente.

Le coefficient de réflexion d'un rayon lumineux tombant normalement à la surface d'un cristal épais de CdS, a été calculé en détail par Pékar et Strachnikova [375]. Dans ce calcul le rapport des amplitudes des deux ondes normales est déterminé par les conditions aux limites supplémentaires introduites par Pékar [310] (cf. (56.11)). Le paramètre de relaxation des états excitoniques est supposé indépendant de la fréquence. Les résultats de ce calcul sont en accord avec les résultats de Brodine, Davydova et Strachnikova [374].

56.7. Rôle de la dispersion spatiale lors d'une absorption quadrupolaire de la lumière. Dans ce qui précède nous avons considéré la propagation de la lumière dans le cristal pour des valeurs de la fréquence correspondant à la formation d'excitons dipolaires. Dans ce cas la dispersion spatiale traduit la dépendance en $\mathbf{k}$ de la fréquence de l'exciton. Au contraire, même pour des excitations quadrupolaires électriques localisées, dont la fréquence est indépendante du vecteur d'onde, la permittivité (54.4) varie avec le vecteur d'onde. Ces excitations quadrupolaires doivent donc faire l'objet d'une étude spéciale [376].

Supposons pour simplifier que le cristal à faces parallèles est taillé de telle sorte que pour un vecteur d'onde normal à la surface du cristal, la permittivité s'exprime par (54.4). La fréquence de l'ex-

citon dans l'approximation de la masse effective ($m^* > 0$) s'écrit:

$$\Omega_k = \Omega_0 + \hbar k^2/(2m^*).$$

L'indice de réfraction étant $N = ck/\omega$, on peut simplifier l'expression (54.4) qui, au voisinage de la résonance, devient

$$\varepsilon_{xx}(\omega, N) = \varepsilon_0 - \frac{gN^2}{\omega - \Omega_0 + i\gamma(\omega) - (2cn_0)^{-1} v\omega N^2}, \qquad (56.80)$$

où $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$, $v = n_0\hbar\omega/(m^*c)$ est la valeur de la vitesse de l'exciton de vecteur d'onde $n_0\omega/c$.

Conformément à (56.7) le potentiel vecteur créé par les courants étrangers (56.6) est

$$A_x(z, t) = 2e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dN \frac{j_0 e^{i\frac{\omega}{c}Nz} + j_d e^{i\frac{\omega}{c}N(d-z)}}{\omega[N^2 - \varepsilon_{xx}(\omega, N)]}, \quad 0 \leqslant z \leqslant d. \qquad (56.81)$$

Pour calculer l'intégrale (56.81) par la méthode des résidus, il convient de chercher les pôles et les résidus de la fonction

$$G(\omega, N) = \{\omega[N^2 - \varepsilon_{xx}(\omega, N)]\}^{-1}. \qquad (56.82)$$

Considérons d'abord des excitations quadrupolaires localisées ($m^* = \infty$, ou $v = 0$). (56.82) devient

$$G(\omega, N) = \frac{\xi(\omega)}{\omega\varepsilon_0}[N - \xi(\omega)]^{-1}, \quad v = 0, \qquad (56.83)$$

où la grandeur

$$\xi(\omega) \equiv \xi_1(\omega) + i\xi_2(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0 g}{\omega - (\Omega_0 - g) + i\gamma(\omega)} \qquad (56.84)$$

joue le rôle de la permittivité effective. Posons

$$\varepsilon_0 g = \frac{\Omega_p^2}{2\Omega_0} F_{eff}. \qquad (56.85)$$

Nous obtenons une expression (56.84) dont la forme coïncide avec celle de la permittivité d'une transition dipolaire de force d'oscillateur effective F_{eff} et dont la fréquence de plasma est Ω_p *).

La fonction (56.83) a deux pôles

$$N^0_{1,2} = \pm(n + i\varkappa) = \pm\sqrt{\xi(\omega)}, \qquad (56.86)$$

*) Pour le cristal de Cu_2O la bande d'absorption quadrupolaire ($A_{n=1}$) correspond aux valeurs $F_{eff} = 3\cdot10^{-10}$; $\varepsilon_0 = 7{,}5$; $\Omega_p = 6{,}5\cdot10^{15}$ s^{-1} et $\Omega_0 = 3{,}1\cdot10^{15}$ s^{-1}, donc

$$g = \frac{\Omega_p^2}{2\varepsilon_0\Omega_0} F_{eff} \approx 5{,}6\cdot10^5 \text{ s}^{-1}.$$

où

$$n=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\xi_1^2+\xi_2^2}+\xi_1\right)^{1/2},\quad \varkappa=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\xi_1^2+\xi_2^2}-\xi_1\right)^{1/2}. \tag{56.87}$$

Substituant ces valeurs dans (56.81) nous calculons le potentiel vecteur $A_x(z, t)$ et les champs électrique et magnétique dans le cristal

$$\begin{aligned} E_x(z, t) &= e^{-i\omega t}\left\{E_0 \exp\left[(-\varkappa+in)\frac{\omega}{c}z\right]+\right. \\ &\qquad \left.+E_d \exp\left[(-\varkappa+in)\frac{\omega}{c}(d-z)\right]\right\}, \\ H_y(z, t) &= (n+i\varkappa)\, e^{-i\omega t}\left\{E_0 \exp\left[(-\varkappa+in)\frac{\omega}{c}z\right]-\right. \\ &\qquad \left.-E_d \exp\left[(-\varkappa+in)(d-z)\,\omega/c\right]\right\}. \end{aligned} \tag{56.88}$$

Ces expressions coïncident formellement avec les expressions (56.18) obtenues au paragraphe 56.1 dans le cas de transitions dipolaires autorisées, en négligeant la dispersion spatiale. Les résultats du § 56.1 concernant la réflexion et la transmission de la lumière restent donc valables.

Dans la limite d'un cristal semi-infini, la valeur moyenne dans le temps de la densité de flux d'énergie rayonnante diminue exponentiellement lorsque z augmente :

$$S(z)=S(0)\exp\left(-\frac{2\omega}{c}\varkappa z\right). \tag{56.89}$$

Conformément à (56.84) et (56.87), le coefficient $\varkappa$ est maximum à la fréquence de résonance $\Omega_r = \Omega_0 - g$, inférieure à la fréquence de la transition électronique. Lorsque $n_0 g \ll \gamma$

$$\varkappa_{\max} = n_0 g/2\gamma\ (\Omega_r).$$

Considérons maintenant le cas d'excitons quadrupolaires. La permittivité est décrite par l'expression (56.80). Le potentiel vecteur du champ électromagnétique dans le cristal est

$$A_x(z, t)=\frac{2}{\omega}e^{-i\omega t}\int dN \times$$

$$\times \frac{\left[N^2-2\zeta(\omega)-\varepsilon_0-\frac{2cn_0 g}{v\omega}\right]\left[j_0 e^{i\frac{\omega}{c}Nz}+j_d e^{i\frac{\omega}{c}N(d-z)}\right]}{\Xi(\omega, N)}, \tag{56.90}$$

où

$$\Xi(\omega, N) \equiv N^4 - 2[\varepsilon_0 + \zeta(\omega)]^2 N^2 + \\ + \varepsilon_0\left[1 + 2\zeta(\omega) - \frac{2cn_0 g}{v\omega}\right], \quad (56.91)$$

$$\zeta(\omega) \equiv \frac{cn_0}{v\omega}[\omega - \Omega_\omega + g + i\gamma(\omega)], \quad (56.91a)$$

$\Omega_\omega = \Omega_0 + \frac{v\omega n_0}{2c}$ est la fréquence d'un exciton de vecteur d'onde $n_0\omega/c$.

Pour une valeur donnée de la fréquence ω les racines de l'équation $\Xi(\omega, N) = 0$ sont

$$N^2_{1,2}(\omega) \equiv (n_{1,2} + i\varkappa_{1,2})^2 = \varepsilon_0 + \zeta(\omega) \pm \sqrt{\zeta^2(\omega) + 2\varepsilon_0 \frac{cn_0 g}{v\omega}}. \quad (56.92)$$

Intégrons (56.90) par la méthode des résidus et calculons les champs électrique et magnétique dans le cristal

$$E_x(z, t) = e^{-i\omega t}\{E_0[e^{i\frac{\omega}{c}N_1 z} + qe^{i\frac{\omega}{c}N_2 z}] + \\ + E_d[e^{i\frac{\omega}{c}N_1(d-z)} + qe^{i\frac{\omega}{c}N_2(d-z)}]\}$$

et

$$H_y(z, t) = e^{-i\omega t}\{E_0[N_1 e^{i\frac{\omega}{c}N_1 z} + qN_2 e^{i\frac{\omega}{c}N_2 z}] - \\ - E_d[N_1 e^{i\frac{\omega}{c}N_1(d-z)} + qN_2 e^{i\frac{\omega}{c}N_2(d-z)}]\}, \quad (56.93)$$

où

$$\frac{E_0}{j_0} = \frac{E_d}{j_d} = \frac{2\pi[N_1^2 - 2\zeta(\omega) - \varepsilon_0 - 2cn_0 g/(v\omega)]}{cN_1(N_2^2 - N_1^2)}, \\ q \equiv \frac{N_1[\varepsilon_0 + 2\zeta(\omega) - 2cn_0 g/(v\omega) - N_2^2]}{N_2[N_1^2 - \varepsilon_0 - 2\zeta(\omega) + 2cn_0 g/(v\omega)]}. \quad (56.94)$$

Dans un cristal semi-infini, la valeur moyenne dans le temps du vecteur de Poynting est

$$S(z) = \frac{c|E_0|^2}{8\pi}\left\{n_1 e^{-2\frac{\omega}{c}\varkappa_1 z} + |q|^2 n_2 e^{-2\frac{\omega}{c}\varkappa_2 z} + \right. \\ \left. + |q|\,|N_1 + N_2^*| e^{-\frac{\omega}{c}(\varkappa_1+\varkappa_2)z} \cos\left[\frac{\omega}{c}(n_1 - n_2)z + \beta\right]\right\}, \quad (56.95)$$

où

$$|q|e^{i\beta} = \frac{q^*(N_1 + N_2^*)}{|N_1 + N_2^*|}.$$

$S(z)$ est une fonction oscillatoire amortie de période spatiale

$$\Lambda(\omega) = \frac{2\pi c}{\omega\,|n_1 - n_2|}.$$

Ces oscillations apparaissent au voisinage de la fréquence de résonance

$$\Omega_r = \Omega_0 + v_0\Omega_r n_0/(2c) - g. \tag{56.96}$$

Nous avons supposé que

$$c\gamma_0^2 \ll 2n_0 v_0 g\Omega_r, \quad \gamma_0 \equiv \gamma(\Omega_r). \tag{56.97}$$

Dans ce cas (56.92) devient

$$N_{1,2}^2(\Omega_r) \equiv (n_{1,2} + i\varkappa_{1,2})^2 = \varepsilon_0 \pm \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 c n_0 g}{v_0\Omega_r} + i\frac{cn_0\gamma_0}{v_0\Omega_r}}. \tag{56.98}$$

Pour des transitions quadrupolaires électriques, la force d'oscillateur effective (cf. (56.85)) est habituellement faible ($\approx 3\cdot 10^{10}$) *), ce qui se traduit par

$$\sqrt{2cn_0 g} \ll n_0\sqrt{v_0\Omega_r}.$$

Alors

$$n_{1,2} = n_0 \pm \sqrt{\frac{cn_0 g}{2v_0\Omega_r}}, \quad \varkappa_{1,2} = \frac{c\gamma_0}{2v_0\Omega_r}.$$

Substituant ces valeurs dans (56.95) on trouve:

$$S(z) = \frac{cn_0|E_0|^2}{8\pi} e^{-\frac{\gamma_0 z}{v_0}}\left[1 + q^2 + 2q\cos\left(\sqrt{\frac{2n_0 g\Omega_r}{v_0 c}}\,z\right)\right], \tag{56.99}$$

où

$$q = 1 - 2\sqrt{\frac{2cg}{n_0 v_0\Omega_r}} \approx 1.$$

Pour des valeurs élevées de l'amortissement

$$c\gamma_0^2 \gg 2n_0 v_0 g\Omega_r \tag{56.100}$$

et (56.92) donne

$$N_1 = n_0 + in_0 g/(2\gamma_0), \quad N_2 = \varepsilon_0 + i2cn_0\gamma_0/(v_0\Omega_r).$$

Cette condition étant réalisée, (56.94) devient $|q| \approx g/\gamma_0 \ll 1$ et les oscillations spatiales de (56.95) n'ont pratiquement plus lieu. Ces oscillations sont de même absentes loin de la résonance. Dans ce cas en effet

$$|\zeta(\omega)|^2 \gg 2\varepsilon_0 n_0 cg/v_0\omega \tag{56.101}$$

et

$$N_1^2(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{g\varepsilon_0}{\omega - \Omega_\omega + g + i\gamma(\omega)}, \quad N_2^2(\omega) \approx \varepsilon_0 + 2\zeta(\omega),$$

*) Par exemple pour le cristal de Cu_2O, d'après [377], $F_{eff} \leqslant 10^{-9}$.

par conséquent

$$|q| \approx \frac{cn_0 g}{v\omega\,|\zeta(\omega)|} \ll 1.$$

Pour calculer les coefficients de réflexion $R(\omega)$ et de transmission $T(\omega)$ il convient d'utiliser l'expression (56.93) des champs électrique et magnétique. La continuité des composantes tangentielles des champs à la surface du cristal ($z = 0$ et $z = d$) impose $E_x^{(i)} = H_y^{(i)}$ pour l'onde incidente, $E_x^{(r)} = -H_y^{(r)}$ pour l'onde réfléchie et $E_x^{(t)} = H_y^{(t)}$ pour l'onde transmise.

Si la condition (56.97) est vérifiée, on a à proximité de la résonance

$$T(\Omega_r) = \frac{4\varepsilon_0 (n_0+1)^4 e^{-\frac{\gamma_0 d}{v_0}} \left[1+q^2+2q\cos\left(d\sqrt{\frac{2n_0 g\Omega_r}{v_0 c}}\right)\right]}{1+R_0 e^{-\gamma_0 d/v_0}\left[R_0 e^{-\gamma_0 d/v_0} - 2\cos(2\Omega_r n_0 d/c)\right]}, \quad (56.102)$$

$$R_0 \equiv \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right)^2.$$

Le coefficient de transmission présente une variation oscillatoire amortie en fonction de l'épaisseur du cristal, déterminée par le facteur $\exp(-\gamma_0 d/v_0)$ et la période

$$\Lambda_g = \frac{2\pi c}{\Omega_r |n_1 - n_2|} = 2\pi\sqrt{\frac{cv_0}{2n_0 g\Omega_r}}. \quad (56.103)$$

Les caractéristiques de ces oscillations dépendent de la dispersion spatiale des excitons considérés. Les interférences dues aux ondes multiples conduiraient à des oscillations s'amortissant plus vite $\left(\exp\left(-\frac{2\gamma_0 d}{v_0}\right)\right)$ et à une période spatiale plus petite $\Lambda = \pi c/n_0\Omega_r$.

Les travaux de Gorban et Timoféev [378] mettent en évidence, pour des cristaux de Cu_2O, dans la région d'absorption excitonique quadrupolaire $n = 1$ (longueur d'onde $\lambda = 6125$ Å), une variation oscillatoire du coefficient d'absorption en fonction de l'épaisseur. La période des oscillations $2\pi c\,(\Omega_r\,|\,n_1 - n_2\,|)^{-1}$ correspondait à la valeur $|\,n_1 - n_2\,| \approx 10^{-3}$.

Conformément aux données de Gross et Kaplianski [377], la force d'oscillateur effective de la transition quadrupolaire $\lambda = 6125$ Å de Cu_2O est égale à $3\cdot10^{-10}$. Posant $v_0 \approx 10^6$ cm/s et utilisant (56.85) et (56.103) on trouve la valeur théorique

$$|n_1 - n_2| = \sqrt{\frac{2cn_0 g}{v_0\Omega_r}} \approx 4{,}7\cdot10^{-3}.$$

D'après une estimation du coefficient d'absorption on trouve $\hbar\gamma_0 \approx 3\ 10^{-9}$ eV. Cette valeur de γ_0 vérifie l'inéquation (56.97). Pour $\omega = \Omega_r$ et pour des températures basses, une petite valeur de γ_0 doit être reliée au fait que la fréquence de résonance Ω_r est inférieure à la fréquence Ω_0 du minimum de la zone excitonique ($\Omega_r = \Omega_0 - g$).

§ 57*. Théorie quantique statistique de la propagation de la lumière dans les cristaux

Dans les paragraphes précédents de ce chapitre nous avons étudié la transmission de la lumière dans le cristal, en utilisant les équations phénoménologiques de Maxwell. Ainsi les propriétés optiques du cristal étaient définies par la permittivité $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, caractérisant la réponse linéaire du cristal à un champ électromagnétique extérieur de fréquence ω et de vecteur d'onde $\mathbf{k}$.

Dans ce paragraphe nous développerons une théorie microscopique de la propagation de la lumière dans le cristal, basée sur une description quantique d'un système de photons, excitons et phonons en interaction.

En réalité, dans un cristal idéal l'absorption de la lumière est conditionnée par la dégradation de l'énergie des photons en énergie de vibration de réseau — les phonons. Ceux-ci constituent un système dissipatif, caractérisé par un nombre énorme de degrés de liberté de fréquences quasi discrètes, et par l'établissement rapide (10^{-12} à 10^{-13} s) de l'état d'équilibre thermique entre les phonons.

Considérons d'abord des photons qui n'interagissent pas avec les phonons, la fréquence des photons concordant avec la zone d'absorption excitonique. Dans ce cas le processus d'absorption passe par un stade intermédiaire, dans lequel les excitons formés interagissent avec le sous-système dissipatif.

Le comportement d'un ensemble de particules en interaction avec un tel sous-système doit forcément être décrit par des méthodes quantiques statistiques. Nous utiliserons la méthode de la matrice densité (de l'opérateur statistique, voir chap. XIII dans [5]). Cette méthode permettra d'étudier tout d'abord l'affaiblissement dans le temps de l'intensité du rayonnement électromagnétique spatialement cohérent dans le cristal, puis la transmission à travers le cristal d'une lumière monochromatique. Pour cette dernière question, le déplacement des excitons et des photons sera décrit par des paquets d'ondes. Nous suivrons le développement utilisé dans les travaux de Serikov et de l'auteur [379].

Dans ce qui suit, nous poserons pour simplifier $\hbar = 1$, de telle sorte que l'énergie aura la dimension d'une fréquence. Soit un cristal optiquement isotrope avec une bande quasi discrète d'états excitoniques dipolaires, caractérisés par l'hamiltonien

$$H_{\text{ex}} = \sum_{\mathbf{k}}{}' \mathscr{E}_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^{\dagger} A_{\mathbf{k}}, \tag{57.1}$$

où $A_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ et $A_{\mathbf{k}}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation des excitons dans les états de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et d'énergie $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$. La somme $\sum_{\mathbf{k}}{}'$ comprend ici toutes les $N - 3$ valeurs du vecteur d'onde de la

première zone de Brillouin, sauf la valeur $\mathbf{k} = 0$. L'énergie de l'état fondamental de $\mathbf{k} = 0$ est choisie pour origine des énergies, c'est-à-dire $\mathscr{E}_0 = 0$.

Nous ne nous intéresserons pas à l'interaction entre excitons, par conséquent nous supposerons les opérateurs $A_{\mathbf{k}}$ et $A_{\mathbf{k}}^+$ définis seulement dans l'espace des fonctions orthonormées

$$A_{\mathbf{k}}^+ \mid 0\rangle, \quad \langle 0 \mid A_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}'}^+ \mid 0\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

qui représentent des états à un exciton pour $\mathbf{k} \neq 0$ et l'état sans exciton pour $\mathbf{k} = 0$.

Le champ des photons transversaux est décrit par l'hamiltonien

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k}}{}' \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}, \tag{57.2}$$

où $\omega_{\mathbf{k}} = c \mid \mathbf{k} \mid / \sqrt{\varepsilon_0}$; c est la vitesse de la lumière dans le vide; la permittivité ε_0 tient compte de tous les états électroniques excepté celui que l'on étudie dans (57.1); $a_{\mathbf{k}}^+$ et $a_{\mathbf{k}}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation des photons dans l'état de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et d'énergie $\omega_{\mathbf{k}}$. Ils sont eux aussi définis seulement dans l'espace des fonctions orthonormées

$$a_{\mathbf{k}}^+ \mid 0\rangle, \quad \langle 0 \mid a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^+ \mid 0\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}$$

qui représentent des états à un photon pour $\mathbf{k} \neq 0$ et l'état sans photon pour $\mathbf{k} = 0$.

Les opérateurs $A_{\mathbf{k}}$ et $a_{\mathbf{k}}$ commutent et agissent respectivement sur des fonctions du nombre d'excitons et de photons. Par suite les états vides respectifs sont différents. Mais, pour simplifier l'écriture de ces états, représentons-les par le même symbole.

Supposons que l'opérateur (57.2) concerne seulement les photons dont le vecteur champ électrique est parallèle au moment dipolaire électrique de la transition quantique vers l'état excitonique considéré. Dans ce cas l'hamiltonien d'interaction exciton-photon est [291]

$$H_{\text{int}} = (2n_0)^{-1} \sum_{\mathbf{k}}{}' f_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^+ A_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^+), \tag{57.3}$$

où $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$, $f_{\mathbf{k}} = \Omega_p \sqrt{F \mathscr{E}_{\mathbf{k}} / \omega_{\mathbf{k}}}$ est la fonction qui caractérise l'intensité de l'interaction exciton-photon (à la résonance ($\omega_{\mathbf{k}} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}$) la valeur f_0^2 est définie par l'expression (54.3)); F la force d'oscillateur de la transition quantique entre l'état fondamental et l'état excitonique; $\Omega_p^2 = 4\pi e^2/(mv)$ le carré de la fréquence de plasma; v le volume de la maille élémentaire du cristal. Par exemple, si $v \approx 10^{-21}$ cm^3, nous obtenons $\Omega_p \approx 3 \cdot 10^{15}$ s^{-1}.

Le système formé par les excitons et les photons en interaction est appelé *système dynamique*; il est décrit par l'hamiltonien

$$H_s = H_{\text{ex}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}}. \tag{57.4}$$

L'interaction des excitons du système dynamique avec les phonons des vibrations de réseau conduit à la dégradation partielle ou totale de l'énergie d'excitation du cristal en chaleur. On appelle *thermostat* le système de phonons, à l'état d'équilibre thermique à la température T. Ainsi l'interaction avec le thermostat crée un processus dissipatif et les états excitoniques $A_{\mathbf{k}}^{+} \mid 0\rangle$ ($\mathbf{k} \neq 0$) deviennent quasi stationnaires — ils sont caractérisés par une durée de vie $1/\gamma_{\mathbf{k}}$. Le système dynamique, en interaction avec le thermostat, devient ouvert. Ses états sont décrits par la matrice densité, qui contient à la fois des opérateurs du système dynamique et des paramètres phénoménologiques $\gamma(\mathbf{k})$ fonctions de la température et caractérisant l'aspect dissipatif du processus. Cette matrice densité $\rho(t)$ pour $T = 0$ doit vérifier l'équation ([5], chap. XIII)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = i\,[\rho,\ H_a]_- - \sum_{\mathbf{k}}{}' \gamma(\mathbf{k})\,\{[A_{\mathbf{k}}^{+}A_{\mathbf{k}},\ \rho]_+ - 2A_{\mathbf{k}}\rho A_{\mathbf{k}}^{+}\}, \tag{57.5}$$

sachant que

$$[a,\ b]_{\pm} \equiv ab \pm ba.$$

Cherchons la solution de (57.5) sous la forme

$$\rho(t) = w_0^{(t)} M_0 + \sum_{l=1}^{4} \sum_{\mathbf{k}_1}{}' \sum_{\mathbf{k}_2}{}' w_l(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t)\, M_l(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2), \tag{57.6}$$

où

$$\sqrt{2}\, M_0 \equiv A_0^{+}A_0 + a_0^{+}a_0, \tag{57.7a}$$

$$\sqrt{2}\, M_1(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2) \equiv A_{\mathbf{k}_1}A_{\mathbf{k}_2}^{+} + a_{\mathbf{k}_1}a_{\mathbf{k}_2}^{+}, \tag{57.7b}$$

$$\sqrt{2}\, M_2(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2) \equiv A_{\mathbf{k}_1}A_{\mathbf{k}_2}^{+} - a_{\mathbf{k}_1}a_{\mathbf{k}_2}^{+}, \tag{57.7c}$$

$$\sqrt{2}\, M_3(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2) \equiv A_{\mathbf{k}_1}^{+}a_{\mathbf{k}_2} + A_{\mathbf{k}_2}a_{\mathbf{k}_1}^{+}, \tag{57.7d}$$

$$\sqrt{2}\, M_4(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2) \equiv i\,(A_{\mathbf{k}_1}^{+}a_{\mathbf{k}_2} - A_{\mathbf{k}_2}a_{\mathbf{k}_1}^{+}). \tag{57.7e}$$

Les opérateurs M_l ($l = 0,\ 1,\ \ldots,\ 4$) vérifient

$$\mathrm{Tr}\,\{M_l(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2)\, M_{l'}^{+}(\mathbf{k}_1',\ \mathbf{k}_2')\} = \delta_{l,\,l'}\delta_{\mathbf{k}_1,\,\mathbf{k}_1'}\delta_{\mathbf{k}_2,\,\mathbf{k}_2'}. \tag{57.8}$$

Utilisant (57.8) nous tirons de (57.6)

$$w_l(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t) = \mathrm{Tr}\,\{\rho(t)\, M_l^{+}(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2)\}, \tag{57.9}$$

$$\mathrm{Tr}\,\rho(t) = w_0(t) + \sum_{\mathbf{k}}{}' [w_{\mathrm{ex}}(\mathbf{k},\ \mathbf{k};\ t) + w_{\mathrm{ph}}(\mathbf{k},\ \mathbf{k};\ t)] = 1, \tag{57.10}$$

où

$$\begin{aligned} \sqrt{2}\, w_{\mathrm{ex}}(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t) &= w_1(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t) + w_2(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t), \\ \sqrt{2}\, w_{\mathrm{ph}}(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t) &= w_1(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t) - w_2(\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2;\ t). \end{aligned} \tag{57.11}$$

Compte tenu de (57.7b), (57.7c), (57.9) et (57.10) on voit que les fonctions

$$w_{\text{ex}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; t) \geqslant 0 \text{ et } w_{\text{ph}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; t) \geqslant 0$$

représentent respectivement la probabilité de trouver dans le système dynamique un exciton ou un photon à l'instant t avec un vecteur d'onde $\mathbf{k}$; $w_0(t) \geqslant 0$ représente la probabilité pour que le système dynamique ne contienne ni photon ni exciton.

Substituant (57.6) dans (57.5) et utilisant (57.8) nous trouvons un système d'équations pour les fonctions $w_0(t)$:

$$\frac{\partial w_0(t)}{\partial t} = 2 \sum_{\mathbf{k}}{}' \gamma(\mathbf{k}) w_{\text{ex}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; t) \tag{57.12}$$

et pour les fonctions $w_l(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; t)$ pour chaque couple de valeurs $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$. Dans ce qui suit, considérons seulement le cas où $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$ s'écrivent

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} + \xi_1, \quad \mathbf{k}_2 = \mathbf{k} + \xi_2, \tag{57.13}$$

où ξ_1 et ξ_2 vérifient

$$\xi_1 + \xi_2 = 0, \quad |\xi_1|, |\xi_2| \leqslant \Delta\xi \ll |\mathbf{k}|. \tag{57.13a}$$

Dans l'approximation

$$f_{\mathbf{k}_1} \approx f_{\mathbf{k}_2} \approx f_{\mathbf{k}}, \quad \gamma(\mathbf{k}) \approx \gamma(\mathbf{k}_1) \approx \gamma(\mathbf{k}_2) \tag{57.14}$$

les variables

$$w_l \equiv w_l(\mathbf{k} + \xi_1, \mathbf{k} + \xi_2; t), \quad l = 1, 2, 3, 4,$$

sont solutions des équations

$$\begin{aligned}
Lw_1 &= [-\gamma(\mathbf{k}) + i\Omega_{21}(-)]\, w_2, \\
Lw_2 &= [-\gamma(\mathbf{k}) + i\Omega_{21}(-)]\, w_1 + \frac{1}{n_0} f(\mathbf{k})\, w_4, \\
Lw_3 &= Q_{21} w_4, \\
Lw_4 &= -Q_{21} w_3 - \frac{1}{n_0} f(\mathbf{k})\, w_2,
\end{aligned} \tag{57.15}$$

où

$$\begin{aligned}
L &\equiv \frac{\partial}{\partial t} + \gamma(\mathbf{k}) - i\Omega_{21}(+), \\
2\Omega_{21}(\pm) &\equiv \mathscr{E}_{\mathbf{k}_2} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}_1} \pm (\omega_{\mathbf{k}_2} - \omega_{\mathbf{k}_1}), \\
2Q_{21} &\equiv \omega_{\mathbf{k}_1} + \omega_{\mathbf{k}_2} - (\mathscr{E}_{\mathbf{k}_1} + \mathscr{E}_{\mathbf{k}_2}).
\end{aligned} \tag{57.16}$$

Il convient de résoudre ce système dans deux cas limites: a) à l'instant initial il n'y a pas d'excitation et le champ électromagnétique emplit uniformément tout le cristal, et on cherche sa variation dans le temps; b) la lumière tombe normalement sur la surface du cristal et on cherche comment elle se propage à l'intérieur.

57.1. Amortissement au cours du temps d'un champ électromagnétique spatialement cohérent. Supposons que le cristal de grand volume U soit limité par des parois réfléchissantes, ou alors que le champ et les excitons vérifient aux frontières du cristal les mêmes conditions cycliques. Dans ce cas il suffit de considérer les états correspondant à une valeur déterminée du vecteur d'onde $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$.

Si, à l'instant initial $t = 0$, il y a un photon dans le cristal, les fonctions $w_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}; t) \equiv w_l(t)$ sont

$$w_{\text{ph}}(0) = 1, \quad w_{\text{ex}}(0) = w_3(0) = w_4(0) = 0. \tag{57.17}$$

Dans ce cas $w_1(0) = -w_2(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Les équations (57.15) deviennent :

$$\begin{aligned} &L_t w_1(t) + \gamma w_2(t) = 0, \quad L_t w_2(t) + \gamma w_1(t) - \frac{1}{n_0} f w_4(t) = 0, \\ &L_t w_3(t) - \Delta w_4(t) = 0, \quad L_t w_4(t) + \Delta w_3(t) + \frac{1}{n_0} f w_2(t) = 0, \end{aligned} \tag{57.18}$$

où

$$\gamma \equiv \gamma(\mathbf{k}), \quad f \equiv f_{\mathbf{k}}, \quad L_t \equiv \gamma + \frac{\partial}{\partial t}, \quad \Delta \equiv \omega_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}}. \tag{57.18a}$$

Les fonctions

$$n_{\text{ex}}(t) = \frac{1}{U\sqrt{2}} \cdot [w_1(t) + w_2(t)], \quad n_{\text{ph}}(t) = \frac{1}{U\sqrt{2}} [w_1(t) - w_2(t)] \tag{57.19}$$

définissent la densité d'excitons et de photons du cristal au moment t.

Résolvons le système (57.18), vérifiant les conditions initiales (57.17), en utilisant la transformation de Laplace, où le temps sera la variable d'intégration. Posons

$$\mathscr{L}\{w_l(t)\} \equiv W_l(p) = \int_0^\infty e^{-pt} w_l(t)\, dt. \tag{57.20}$$

Sachant que

$$\mathscr{L}\left\{\frac{dw_l(t)}{dt}\right\} = p\mathscr{L}\{w_l(t)\} - w_l(0)$$

et compte tenu des conditions initiales (57.17) le système (57.18) devient

$$\begin{aligned} &(p+\gamma) W_1(p) + \gamma W_2(p) = 1/\sqrt{2}, \\ &(p+\gamma) W_2(p) + \gamma W_1(p) - f W_4 = -1/\sqrt{2}, \\ &(p+\gamma) W_3(p) - \Delta W_4(p) = 0, \\ &(p+\gamma) W_4(p) + \Delta W_4(p) + f W_2(p) = 0, \end{aligned}$$

et les solutions sont

$$W_{ex}(k, p) = \frac{W_1 + W_2}{\sqrt{2}} = \frac{(p+\gamma)^2}{2S^2}\{[(p+\gamma)^2 + D^2(+)]^{-1} - [(p+\gamma)^2 + D(-)]^{-1}\},$$

$$W_{ph}(k, p) = \frac{W_1 - W_2}{\sqrt{2}} = \frac{(p+\gamma)A(+) + B(+)}{(p+\gamma)^2 - D^2(+)} + \frac{(p+\gamma)A(-) + B(-)}{(p+\gamma)^2 + D^2(-)},$$

$$W_3(k, p) = \frac{\Delta\sqrt{2}(p+2\gamma)}{f(p+\gamma)} W_{ex}, \quad W_4 = \frac{(p+2\gamma)\sqrt{2}}{f} W_{ex}, \tag{57.21}$$

où

$$\begin{aligned} A(\pm) &\equiv \frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{\gamma^2 + \Delta^2}{S^2}\right), \\ B(\pm) &\equiv \frac{\gamma}{2}\left(1 \pm \frac{\gamma^2 + \Delta^2 - f^2/\varepsilon_0}{S^2}\right), \\ D(\pm) &\equiv \frac{1}{2}\sqrt{S^2 \pm (\gamma^2 - \Delta^2 - f^2/\varepsilon_0)}, \\ S^2 &\equiv \sqrt{(\gamma^2 - \Delta^2 - f^2/(\varepsilon_0)^2 + 4\gamma^2\Delta^2}. \end{aligned} \tag{57.21a}$$

Si nous inversons la transformation (57.20) nous obtenons les fonctions cherchées

$$w_{ex}(\mathbf{k}, t) = \frac{f^2 e^{-\gamma t}}{2S^2}\{\mathrm{ch}\,[tD(+)] - \cos[tD(-)]\},$$

$$w_{ph}(\mathbf{k}, t) = e^{-\gamma t}\left\{A(+)\,\mathrm{ch}\,[tD(+)] + A(-)\cos[tD(-)] + \frac{B(+)}{D(+)}\,\mathrm{sh}\,[tD(+)] + \frac{B(-)}{D(-)}\sin[tD(-)]\right\}. \tag{57.22}$$

Les fonctions (57.22) se simplifient au voisinage de la résonance $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, où $\Delta_{\mathbf{k}_0} = 0$:

$$\begin{aligned} w_{ex}(\mathbf{k}_0, t) &= \varepsilon_0^{-1} f_0^2 \Phi_2^2(a, t/2)\exp(-\gamma_0 t), \\ w_{ph}(\mathbf{k}_0, t) &= [\Phi_1(a, t/2) + \gamma_0 \Phi_2(a, t/2)]^2 \exp(-\gamma_0 t), \\ w_3(\mathbf{k}_0, t) &= 0, \quad w_4(\mathbf{k}_0, t) = (2\varepsilon_0)^{-1/2} f_0 \Phi_2(a, t)\exp(-\gamma_0 t), \end{aligned} \tag{57.23}$$

où

$$a \equiv \gamma_0^2 - \varepsilon_0^{-1} f_0^2. \tag{57.24}$$

Les fonctions $\Phi_1(a, x)$ et $\Phi_2(a, x)$ sont définies par le tableau 19. Les expressions (57.23) montrent que dans le cas général la densité de photons (proportionnelle à w_{ph}) ne décroît pas au cours du temps suivant une simple loi exponentielle. Ces équations prennent une forme particulièrement simple en l'absence de relaxation ($\gamma_0 = 0$). La probabilité de trouver le système, soit sous la forme photonique, soit sous la forme excitonique, varie dans le temps de manière oscil-

latoire avec une période $\tau = n_0\pi/f_0$:

$$w_{\text{ph}}(\mathbf{k}_0, t) = \cos^2 \frac{f_0 t}{2n_0}, \quad w_{\text{ex}}(\mathbf{k}_0, t) = \sin^2 \frac{f_0 t}{2n_0}, \tag{57.25}$$

les deux autres fonctions étant

$$w_3(\mathbf{k}_0, t) = 0, \quad w_4(\mathbf{k}_0, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(f_0 t). \tag{57.26}$$

La fonction $w_4(\mathbf{k}_0, t)$ est proportionnelle à la vitesse de transfert de l'énergie du photon à l'exciton.

Le tableau 19 montre que le caractère des solutions (57.23) dépend du signe de $a \equiv \gamma_0^2 - f_0^2/\varepsilon_0$. Il convient donc de discerner deux cas limites.

Tableau 19

Valeurs des fonctions $\Phi_l(a, x)$

	$a > 0$	$a < 0$
$\Phi_1(a, x)$	$\operatorname{ch}(x\sqrt{a})$	$\cos(x\sqrt{\lvert a\rvert})$
$\Phi_2(a, x)$	$\dfrac{\operatorname{sh}(x\sqrt{a})}{\sqrt{a}}$	$\dfrac{\sin(x\sqrt{\lvert a\rvert})}{\sqrt{\lvert a\rvert}}$

A. L'inégalité

$$f_0^2 \gg \varepsilon_0 \gamma_0^2 \tag{57.27}$$

est satisfaite. Par définition cette inégalité définit la *condition de liaison forte des photons et des excitons* (relative au problème spatio-cohérent). Dans ce cas

$$\begin{aligned} w_{\text{ph}}(\mathbf{k}_0, t) &= \left[\cos\frac{\omega_0 t}{2} + \frac{\gamma_0}{\omega_0}\sin\frac{\omega_0 t}{2}\right]^2 \exp(-\gamma_0 t), \\ w_{\text{ex}}(\mathbf{k}_0, t) &= (\omega_0^2 \varepsilon_0)^{-1} f_0^2 e^{-\gamma_0 t} \sin^2(\omega_0 t), \\ w_3 &= 0, \quad w_4(\mathbf{k}_0, t) = (n_0 \omega_0 \sqrt{2})^{-1} e^{-\gamma_0 t} \sin(\omega_0 t), \end{aligned} \tag{57.28}$$

où

$$\omega_0 \equiv \sqrt{f_0^2/\varepsilon_0 - \gamma_0^2} \approx f_0/n_0. \tag{57.29}$$

Les graphes des fonctions w_{ph} et w_{ex} sont représentés sur la figure 74 par des lignes continues (on suppose $f_0 = 8\gamma_0 n_0$).

B. L'inégalité

$$f_0^2 \ll \varepsilon_0 \gamma_0^2 \tag{57.30}$$

est satisfaite. On l'appelle *condition de liaison faible des excitons et des photons* (relative au problème spatio-cohérent). Alors $\sqrt{a} \approx \gamma -$

$-f_0^2/2\gamma$ et on trouve approximativement

$$w_{\text{ph}}(\mathbf{k}_0, t) \approx e^{-\gamma_0 t}\left[\operatorname{ch}\left(\frac{t}{2}\sqrt{a}\right)+\operatorname{sh}\left(\frac{t}{2}\sqrt{a}\right)\right]^2 \approx$$
$$\approx \exp\left(-f_0^2 t/2\varepsilon_0\gamma_0\right),$$
$$w_{\text{ex}}(\mathbf{k}_0, t) \approx \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0\gamma_0}\left[e^{\frac{-f_0 t}{2\varepsilon_0\gamma_0}} - 2e^{-\gamma_0 t} + \exp\left(-2\gamma_0 t + \frac{f_0^2 t}{2\varepsilon_0\gamma_0}\right)\right], \tag{57.31}$$
$$w_4(\mathbf{k}_0, t) = \frac{f_0^2}{2\sqrt{2}\,\varepsilon_0\gamma_0}\left[e^{\frac{-f_0^2 t}{2\varepsilon_0\gamma_0}} - e^{-2\gamma_0 t}\right].$$

Les graphes des fonctions w_{ph} et w_{ex} sont représentés sur la figure 74 par des lignes continues (on suppose $f_0 = 0{,}6\gamma_0 n_0$).

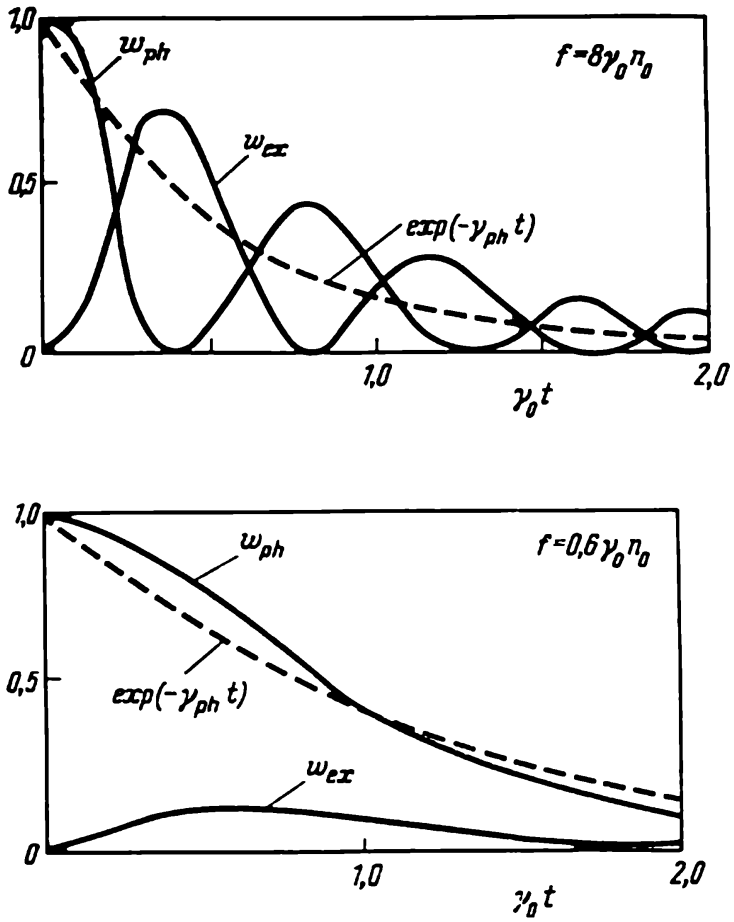


Fig. 74. Variation de la probabilité de trouver le système dans un état photonique ou excitonique pour une liaison faible et forte des photons et des excitons.

Les courbes pointillées représentent l'amortissement exponentiel effectif de la densité de photons.

Lorsqu'il n'y a pas résonance ($\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$, $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$), les variations dans le temps des fonctions $w_{\text{ph}}(\mathbf{k}, t)$ et $w_{\text{ex}}(\mathbf{k}, t)$ sont définies

dans le cas général par des expressions extrêmement compliquées (57.22). Si l'on ne s'intéresse qu'à la valeur moyenne de la probabilité $w_{ph}(\mathbf{k}, t)$ de trouver le système dans un état photonique de vecteur d'onde $\mathbf{k}$, il est commode de réduire la fonction $w_{ph}(\mathbf{k}, t)$ à une forme exponentielle $\exp(-\gamma_{eff}(\mathbf{k})\, t)$ en choisissant γ_{eff} tel que

$$\int_0^\infty w_{ph}(\mathbf{k}, t)\, dt = \int_0^\infty e^{-\gamma_{eff} t}\, dt.$$

Le paramètre effectif γ_{eff} caractérise la décroissance exponentielle effective au cours du temps du flux de photons:

$$\gamma_{eff}(\mathbf{k}) = \Big(\int_0^\infty w_{ph}(t)\, dt \Big)^{-1}. \tag{57.32}$$

Comparant (57.32) avec (57.20), on constate que $\gamma_{eff}(\mathbf{k})$ s'exprime directement comme la transformée de Laplace de $W_{ph}(\mathbf{k}, p)$ lorsque $p \to 0$:

$$\gamma_{eff}(\mathbf{k}) = (\lim_{p \to 0} W_{ph}(\mathbf{k}, p))^{-1} = \frac{\gamma_k f_k^2/2\varepsilon_0}{\gamma_k^2 + \Delta_k^2 + f_k^2/4\varepsilon_0}. \tag{57.33}$$

Si l'énergie des photons et des excitons dépend de la valeur absolue de $\mathbf{k}$, compte tenu de (57.19) l'expression (57.33) peut s'écrire sous forme approchée

$$\gamma_{eff}(\omega) \approx \frac{\gamma_0 f_0^2/2\varepsilon_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}, \tag{57.34}$$

où

$$f_0 \equiv f_{\mathbf{k}_0}, \quad \gamma_0 = \gamma_{\mathbf{k}_0}, \quad \omega_0 = \mathscr{E}(\mathbf{k}_0).$$

Ce vecteur $\mathbf{k}_0$ est déterminé par le point d'intersection des courbes de dispersion excitonique et photonique, c'est-à-dire par l'égalité

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}_0) = \frac{c\mathbf{k}_0}{\sqrt{\varepsilon_0}} = c_0 \mathbf{k}_0.$$

57.2. Transmission de la lumière à travers le cristal. On admet habituellement, en spectroscopie expérimentale d'absorption d'une lumière monochromatique, que l'intensité de la lumière transmise à travers le cristal décroît exponentiellement avec l'épaisseur traversée (loi de Bouguer-Lambert)

$$J(z) = J(0) \exp(-\varkappa z). \tag{57.35}$$

Le *coefficient d'absorption de la lumière* $\varkappa$ caractérise le degré d'affaiblissement de l'onde monochromatique au fur et à mesure de sa propagation. On le mesure par le rapport $J(z)/J(0)$.

Pour décrire théoriquement ce phénomène d'amortissement spatial, il convient de remplacer cette formulation par une autre, qui consiste à étudier l'amortissement des photons au cours du temps. La règle d'or de Fermi (théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre) permet d'exprimer la probabilité d'absorption de la lumière par unité de temps

$$\frac{dJ}{dt} = -\Gamma J \tag{57.36}$$

caractérisant la transition quantique du cristal de l'état fondamental vers l'état excité. Dans ce calcul ne figurent pas explicitement les paramètres de relaxation des excitations du cristal. Toutefois, lorsque ceux-ci atteignent des valeurs assez élevées pour ralentir suffisamment le processus inverse d'émission, la méthode reste valable (voir ci-dessous). Si Γ est constante, (57.36) devient

$$J(t) = J(0) \exp(-\Gamma t). \tag{57.37}$$

L'expression spatiale de (57.37) s'obtient simplement en remplaçant t par z/c_0, où c_0 est la vitesse de la lumière dans le cristal. Le coefficient d'absorption est

$$\varkappa = \Gamma / c_0. \tag{57.38}$$

La théorie microscopique, basée sur les équations (57.15), définit les limites d'application des approximations définies plus haut. Pour décrire les processus de transfert des quasi-particules dans le cristal, il est nécessaire de définir leurs états par des paquets d'ondes. Le vecteur d'onde de ces paquets est caractérisé par une indétermination $\Delta\xi < \frac{1}{a}$ le long de la direction de propagation (a est la constante de réseau).

L'état correspondant au paquet d'ondes centré sur $\mathbf{k}$ et d'extension spatiale $\Delta z \approx 2\pi/\Delta\xi$ (l'axe z est orienté suivant $\mathbf{k}$) est décrit par la matrice densité (57.6) où seules les fonctions

$$w_l(\mathbf{k}+\xi_1, \mathbf{k}+\xi_2; t) \equiv w^l_{\xi_1\xi_2}(\mathbf{k}; t) \tag{57.39}$$

sont différentes de zéro. ξ_1 et ξ_2 sont des vecteurs d'onde parallèles à $\mathbf{k}$ et vérifiant les conditions

$$|\xi_1|, \quad |\xi_2| \leqslant \Delta\xi, \quad \xi_1 + \xi_2 = 0. \tag{57.40}$$

Il s'ensuit

$$\begin{aligned} &\sum_{\xi_1, \xi_2} (\xi_1+\xi_2)\, w^l_{\xi_1\xi_2} \exp[i(\xi_1-\xi_2)\mathbf{r}] \equiv 0, \\ &i \sum_{\xi_1, \xi_2} (\xi_1-\xi_2)\, w^l_{\xi_1\xi_2} \exp[i(\xi_1-\xi_2)\mathbf{r}] \equiv \\ &\qquad \equiv \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \sum_{\xi_1, \xi_2} w^l_{\xi_1\xi_2} \exp[i(\xi_1-\xi_2)\mathbf{r}]. \end{aligned} \tag{57.41}$$

Pour des états décrits par des paquets d'ondes de centre $\mathbf{k}$ on peut écrire les égalités approchées

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}+\xi} \approx \mathscr{E}_{\mathbf{k}} + \xi \mathbf{v}_{\mathbf{k}}, \quad \omega_{\mathbf{k}+\xi} \approx \omega_{\mathbf{k}} + \xi c_0. \tag{57.42}$$

où $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \equiv \partial \mathscr{E}_{\mathbf{k}}/\partial \mathbf{k}$ est la vitesse des excitons, c_0 la vitesse des photons dans le cristal.

Les fonctions (57.39) vérifient le système (57.15) déterminé par les expressions (57.16). Compte tenu de (57.42)

$$\begin{gathered} \Omega_{21}(\pm) \approx (\xi_2 - \xi_1)\, V_{\mathbf{k}}(\pm), \quad 2V_{\mathbf{k}}(\pm) \equiv c_0 \pm \mathbf{v}_{\mathbf{k}}, \\ Q_{21} \approx \Delta_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{k}}(-)\,(\xi_1 + \xi_2), \quad \Delta_{\mathbf{k}} \equiv \omega_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}}. \end{gathered} \tag{57.43}$$

Substituons (57.43) dans (57.15), multiplions les deux membres de chaque égalité par $(2\pi)^{-3} \exp\{i(\xi_1 - \xi_2)\,\mathbf{r}\}$ et sommons sur toutes les valeurs de ξ_1 et ξ_2. Compte tenu de (57.41), on obtient le système

$$\begin{aligned} L_{\mathbf{r},t}\tilde{w}_1 &= \Big[-\gamma_{\mathbf{k}} + \mathbf{V}_{\mathbf{k}}(-)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\Big]\tilde{w}_2, \\ L_{\mathbf{r},t}\tilde{w}_2 &= \Big[-\gamma_{\mathbf{k}} + \mathbf{V}_{\mathbf{k}}(-)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\Big]\tilde{w}_1 + \frac{1}{n_0} f_{\mathbf{k}}\tilde{w}_4, \\ L_{\mathbf{r},t}\tilde{w}_3 &= \Delta_{\mathbf{k}}\tilde{w}_4, \\ L_{\mathbf{r},t}\tilde{w}_4 &= -\Delta_{\mathbf{k}}\tilde{w}_3 - \frac{1}{n_0} f_{\mathbf{k}}\tilde{w}_2 \end{aligned} \tag{57.44}$$

pour les fonctions

$$\tilde{w}_l \equiv w_l(\mathbf{k};\ \mathbf{r},\ t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\xi_1,\ \xi_2} w^l_{\xi_1 \xi_2}(\mathbf{k},\ t) \exp[i(\xi_1 - \xi_2)\,\mathbf{r}]. \tag{57.45}$$

Dans (57.44) nous avons posé

$$L_{\mathbf{r},t} \equiv \gamma_{\mathbf{k}} + \frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{V})(+)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}.$$

Les fonctions

$$n_{\mathrm{ex}} = \frac{1}{U} w_{\mathrm{ex}}(\mathbf{k};\ \mathbf{r},\ t), \quad n_{\mathrm{ph}} = \frac{1}{U} w_{\mathrm{ph}}(\mathbf{k};\ \mathbf{r},\ t), \tag{57.46}$$

où

$$w_{\mathrm{ex}}(\mathbf{k};\ \mathbf{r},\ t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{w}_1 + \tilde{w}_2), \quad w_{\mathrm{ph}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{w}_1 - \tilde{w}_2)$$

définissent à l'instant t la densité d'excitons et de photons au point $\mathbf{r}$ dans le volume U.

Cherchons la loi de variation des fonctions $\tilde{w}_l = w_l(\mathbf{k};\ z,\ t)$ dans la région $z > 0$ pour un flux stationnaire de photons de densité $1/U$ traversant la surface $z = 0$ dans une direction définie par $\mathbf{k}$. Dans ce cas, l'étude de la propagation de la lumière dans le milieu

optiquement isotrope se ramène à un problème stationnaire unidimensionnel. Toutes les fonctions $\widetilde{w}_l \equiv w_l(\mathbf{k}, z)$ ne dépendent pas du temps. Ainsi à la surface $z = 0$, nous obtenons les conditions aux limites $w_{\text{ph}}(\mathbf{k}, 0) = 1$, $w_{\text{ex}}(\mathbf{k}, 0) = 0$ ou

$$w_1(\mathbf{k}, 0) = -w_2(\mathbf{k}, 0) = 1/\sqrt{2}, \quad w_3(\mathbf{k}, 0) = w_4(\mathbf{k}, 0) = 0. \tag{57.47}$$

Posons

$$f \equiv f_{\mathbf{k}}, \quad \gamma \equiv \gamma_{\mathbf{k}}, \quad \Delta \equiv \Delta_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}},$$

$$L_z \equiv \gamma + V(+)\frac{\partial}{\partial z}, \quad w_l(z) \equiv w_l(\mathbf{k}; z),$$

le système (57.44) devient

$$\begin{aligned} L_z w_1(z) &= \left[V(-)\frac{\partial}{\partial z} - \gamma\right] w_2(z), \quad L_z w_3(z) = \Delta w_4(z), \\ L_z w_2(z) &= \left[V(-)\frac{\partial}{\partial z} - \gamma\right] w_1(z) + \frac{1}{n_0} f w_4(z), \\ L_z w_4(z) &= -\Delta w_3(z) - \frac{1}{n_0} f w_2(z). \end{aligned} \tag{57.48}$$

Pour résoudre ces équations, compte tenu des conditions aux limites (57.47), il convient d'utiliser la transformation de Laplace où z sera la variable d'intégration. Posons

$$\mathscr{L}\{w_l(z)\} \equiv W_l(s) = \int_0^\infty dz\, e^{-sz} w_l(z). \tag{57.49}$$

Sachant que

$$\mathscr{L}\left\{\frac{\partial}{\partial z} w_l(z)\right\} = s\mathscr{L}\{w_l(z)\} - w_l(0),$$

compte tenu des conditions initiales (57.47), prenons la transformée de Laplace du système (57.48) :

$$\begin{aligned} &\alpha_s W_1 - \beta_s W_2 = c_0/\sqrt{2}, \\ &\alpha_s W_2 - \beta_s W_1 - f W_4/n_0 = -c_0/\sqrt{2}, \\ &\alpha_s W_3 - \Delta W_4 = 0, \\ &\alpha_s W_4 + \Delta W_3 + f W_2/n_0 = 0, \end{aligned} \tag{57.50}$$

où

$$\alpha_s \equiv sV(+) + \gamma, \quad \beta_s \equiv sV(-) - \gamma. \tag{57.51}$$

En résolvant le système d'équations (57.50) on trouve en particulier

$$\begin{aligned} W_{\text{ex}}(k, z) &= \frac{c_0 \alpha_s f^2/2\varepsilon_0}{(\alpha_s^2 - \beta_s^2)(\alpha_s^2 + \Delta^2) + f^2 \alpha_s/\varepsilon_0}, \\ W_{\text{ph}}(k, z) &= \frac{1}{s}\left[1 - \frac{\alpha_s(\alpha_s - \beta_s) f^2/2\varepsilon_0}{(\alpha_s^2 - \beta_s^2)(\alpha_s^2 + \Delta^2) + f^2 \alpha_s^2/2\varepsilon_0}\right]. \end{aligned} \tag{57.52}$$

Il semble impossible de chercher les pôles de (57.52) et d'effectuer la transformation inverse de (57.49) dans le cas général. Cependant c'est facile lorsque $\Delta = 0$, c'est-à-dire à la résonance entre exciton et photon. Dans ce cas après transformation de (57.52) on obtient

$$w_{ex}(\mathbf{k}_0, z) = \frac{f_0^2 c_0 (c_0+v_0)}{\varepsilon_0 \Xi} \exp\left(-\frac{\gamma z}{v_0}\right)\left[\Phi_1\left(\mu, \frac{z}{v_0}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{\gamma(c_0-v_0)}{c_0+v_0}\Phi_2\left(\mu, \frac{z}{v_0}\right) - \exp\frac{\gamma(c_0-v_0)z}{v_0(c_0+v_0)}\right], \qquad (57.53)$$

$$w_{ph}(\mathbf{k}_0, z) = \frac{\exp\left(-\frac{\gamma z}{v_0}\right)}{\Xi}\left[\left(4\gamma^2 c_0^2 - f_0^2 v_0 \frac{c_0+v_0}{\varepsilon_0}\right)\Phi_1\left(\mu, \frac{z}{v_0}\right) + \right.$$
$$+ \gamma\left(4\gamma^2 c_0^2 - f_0^2 v_0 \frac{3c_0+v_0}{\varepsilon_0}\right)\Phi_2(\mu, z/v_0) -$$
$$\left. - f_0^2 c_0 \frac{c_0+v_0}{\varepsilon_0} \exp\frac{\gamma z(c_0-v_0)}{(c_0+v_0)v_0}\right], \qquad (57.54)$$

où

$$\mu \equiv \gamma^2 - f_0 v_0/(c_0\varepsilon_0), \quad \Xi \equiv 4\gamma^2 c_0^2 - \varepsilon_0^{-1} f_0^2 (c_0 + v_0)^2.$$

Les fonctions Φ_1 et Φ_2 sont définies par le tableau 19. Dans ces expressions $\mathbf{k}_0$, $\mathbf{v}_0$, $\mathbf{c}_0$ sont dirigées selon z.

Comparant (57.53) et (57.54) avec les fonctions (57.22) on constate qu'elles coïncideraient, à condition que la vitesse v_0 des excitons soit égale à la vitesse c_0 des photons. En général $v_0 < c_0$, c'est pourquoi on ne peut pas trouver directement l'affaiblissement spatial de la densité de photons (dans le cas de liaison forte exciton-photon $f_0^2 \gg \gg \gamma^2\varepsilon_0$) à partir de la loi d'amortissement temporel en remplaçant simplement t par z/c_0. Cette substitution est cependant possible dans le cas de la liaison faible ($f_0^2 \ll \gamma\varepsilon_0$) (voir ci-dessous).

Examinons plus en détail les expressions (57.53) et (57.54) dans quelques cas limites :

A. Absence de relaxation ($\gamma = 0$). Ce cas a un intérêt méthodique. Les états excitoniques ont une largeur finie, c'est-à-dire $v_0 \neq 0$.

Sachant que $\gamma = 0$ et $v_0 \neq 0$. (57.53) et (57.54) donnent

$$w_{ex}(k_0, z) = \frac{2c_0}{c_0+v_0}\sin^2\frac{f_0 z}{2\sqrt{v_0 c_0 \varepsilon_0}},$$

$$w_{ph}(k_0, z) = 1 - \frac{v_0}{c_0} w_{ex}(k_0, z).$$

La somme des flux photonique et excitonique

$$J \equiv v_0 w_{ex}(k_0, z) + c_0 w_{ph}(k_0, z) = c_0$$

ne dépend pas de z (il n'y a pas d'absorption vraie). La partie photonique du flux diminue depuis la valeur c_0 jusqu'à la valeur $\frac{c_0(c_0-v_0)}{c_0+v_0}$

pour une distance $\Lambda = \pi \sqrt{v_0 c_0 \varepsilon_0}/f_0$. Parallèlement le flux d'excitons augmente de zéro jusqu'à la valeur $\frac{2c_0v_0}{c_0+v_0}$. Pour une distance double, l'énergie des excitons se transforme à nouveau totalement en énergie photonique. Pour $v_0 = c_0$ le transfert de l'énergie entre photons et excitons est complet, comme dans le cas du problème spatio-cohérent (57.24). Les photons et les excitons participent au transfert énergétique en proportions égales. Inversement, si $v_0 = 0$ les excitations électroniques sont immobiles et le transfert d'énergie n'est assuré que par les photons.

B. Il y a des processus de relaxation, mais pas de dispersion spatiale ($v_0 \approx 0$, $\gamma_0 \neq 0$). Lorsque $\gamma_0 \neq 0$, dans le cas limite de zones excitoniques infiniment étroites ($v_0 \approx 0$) les expressions (57.53) et (57.54) deviennent

$$w_{ex}(\mathbf{k}_0, z) = \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0\gamma_0^2 - f_0^2}\left[\exp\left(\frac{f_0^2 z}{2\gamma_0 c_0 \varepsilon_0}\right) - \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0}\right)\right],$$
$$w_{ph}(\mathbf{k}_0, z) = \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0\gamma_0^2 - f_0^2}\left[\frac{4\varepsilon_0\gamma^2}{f_0^2}\exp\left(-\frac{f_0^2 z}{2\gamma_0\varepsilon_0 c_0}\right) - \right. \quad (57.55)$$
$$\left. - \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0}\right)\right].$$

De plus

$$w_3(\mathbf{k}_0, z) = 0, \quad w_4(\mathbf{k}_0, z) \approx \frac{2\sqrt{2}\gamma n_0}{f_0} w_{ex}(\mathbf{k}_0, z). \quad (57.55a)$$

Les courbes de (57.55) sont représentées sur la figure 75 pour deux rapports différents $f_0/\gamma_0 n_0$.

Lorsque $2\gamma z \gtrsim c_0$, la densité d'excitons et de photons varie presque exponentiellement. La vitesse de décroissance de la densité de photons est alors déterminée par la vitesse du processus le plus lent : a) transfert d'énergie des photons aux excitons, b) transfert d'énergie des excitons au thermostat.

Dans le cas d'*interaction exciton-photon faible* (relativement au problème de l'interaction des excitons avec le thermostat), c'est-à-dire si $f_0^2 \ll \varepsilon_0\gamma_0^2$, c'est le processus a) qui est le plus lent. Les fonctions $w_l(\mathbf{k}_0, z)$ prennent alors les valeurs

$$w_{ph}(\mathbf{k}_0, z) \approx \exp\left(-\frac{z f_0^2}{2\gamma c_0 \varepsilon_0}\right), \quad w_{ex}(\mathbf{k}_0, z) \approx \frac{f_0^2}{4\varepsilon_0\gamma_0^2} w_{ph}(\mathbf{k}_0, z), \quad (57.56)$$

$$w_3(\mathbf{k}_0, z) = 0, \qquad w_4(\mathbf{k}_0, z) \approx \frac{2\sqrt{2}}{\gamma} f_0 w_{ph}(\mathbf{k}_0, z). \quad (57.56a)$$

Les fonctions $w_{ph}(\mathbf{k}_0, z)$ et $w_{ex}(\mathbf{k}_0, z)$ coïncident avec les fonctions (57.31) après substitution à t de z/c_0. Le coefficient d'absorption de

la lumière est proportionnel à la force d'oscillateur F, de telle sorte que $f_0^2 = \Omega_p^2 F$.

Dans le cas d'*interaction exciton-photon forte* (relativement à l'interaction des excitons avec le thermostat), c'est-à-dire si $f_0^2 \gg \varepsilon_0 \gamma^2$,

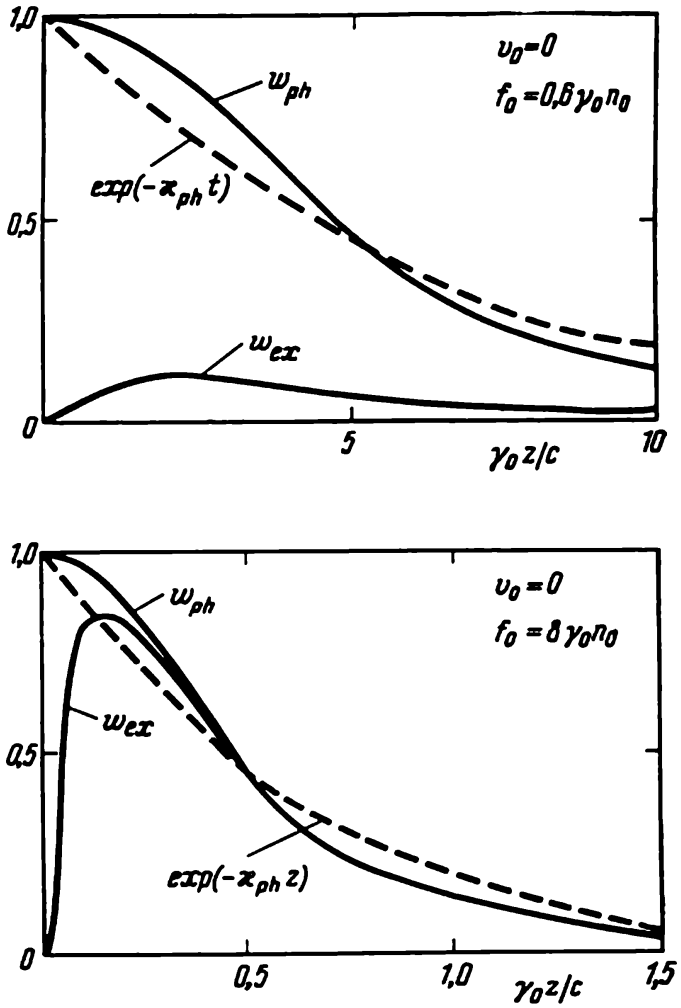


Fig. 75. Variation de la densité de photons et d'excitons avec l'épaisseur du cristal en l'absence de dispersion spatiale.

le processus le plus lent est b). Les photons échangent rapidement leur énergie avec les excitons, si bien que les fonctions densité de photons et d'excitons (pour $2\gamma z \gg c_0$) sont presque égales

$$w_{ex}(\mathbf{k}_0, z) \approx w_{ph}(\mathbf{k}_0, z) \approx \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0}\right). \qquad (57.57)$$

Le coefficient d'absorption de la lumière dépend alors uniquement du paramètre γ_0 qui détermine le processus de relaxation.

C. Rôle des processus de relaxation en présence de dispersion spatiale. Nous avons

montré dans les paragraphes 56.2 à 56.4 que dans le cadre phénoménologique le rôle de la dispersion spatiale ne devient essentiel que lorsque

$$v_0 f_0^2 \gg \gamma_0^2 c_0 \varepsilon_0 = \gamma^2 c n_0. \tag{57.58}$$

Cette inégalité permet de simplifier les expressions (57.53) et (57.54)

$$w_{ex}(\mathbf{k}_0, z) = \frac{c_0}{c_0+v_0}\left[\exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0+v_0}\right) - \exp\left(-\frac{\gamma_0 z}{v_0}\right)\cos\frac{f_0 z}{\sqrt{c v_0 n_0}}\right], \tag{57.59}$$

$$w_{ph}(\mathbf{k}_0, z) \approx \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0+v_0}\right) - \frac{v_0}{c_0} w_{ex}(k_0, z). \tag{57.60}$$

Par suite, lorsque $z > c_0/2\gamma$, le flux de photons diminue avec la distance selon la loi

$$J_{ph}(k_0, z) = c_0 w_{ph}(k_0, z) = \frac{c_0}{c_0+v_0}\left[c_0 \exp\left(-\frac{2\gamma_0 z}{c_0+v_0}\right) + v_0 \exp\left(-\frac{\gamma_0 z}{v_0}\right)\cos\frac{z f_0}{\sqrt{c_0 v_0 \varepsilon_0}}\right]. \tag{57.61}$$

D. Coefficients effectifs d'affaiblissement spatial du flux de photons dans le cristal. Si l'on ne s'intéresse pas seulement à l'absorption au voisinage de la résonance, il est commode d'introduire le coefficient d'absorption effectif $\varkappa_{eff}(k)$ défini par

$$\int_0^\infty w_{ph}(k, z)\, dz = \int_0^\infty e^{-\varkappa_{eff} z}\, dz,$$

d'où on tire

$$\varkappa_{eff}(\mathbf{k}) = \left(\int_0^\infty w_{ph}(\mathbf{k}, z)\, dz\right)^{-1}. \tag{57.62}$$

On peut exprimer $\varkappa_{eff}$ directement comme la transformée de Laplace de $W_{ph} = \frac{1}{\sqrt{2}}[W_1(\mathbf{k}, s) + W_2(\mathbf{k}, s)]$ (cf. (57.49)) :

$$\varkappa_{eff}(k) = [\lim_{s\to 0} W_{ph}(\mathbf{k}, s)]^{-1}.$$

$W_1(\mathbf{k}, s)$ et $W_2(\mathbf{k}, s)$ sont des solutions du système (57.50). Procédant de la même transformation que pour (57.33) il vient

$$\varkappa_{eff}(\omega) = \frac{\gamma_0 f_0^2/2cn_0}{(\omega-\omega_0)^2 + \gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}, \tag{57.63}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, $\varepsilon_0 = n_0^2$ la permittivité qui tient compte de tous les états électroniques, sauf ceux qui for-

ment la zone excitonique étudiée $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$. γ_0 et f_0 correspondent à la résonance $\omega_0 = \mathscr{E}_{\mathbf{k}_0}$, où $\mathbf{k}_0$ est déterminé par l'intersection des courbes de dispersion de l'exciton libre $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$ et du photon ck/n_0, et vérifie donc la condition $\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = ck_0/n_0$.

Conformément à (57.63) et (57.34) les coefficients effectifs d'amortissement spatial $\varkappa_{\text{eff}}(\omega)$ et temporel $\gamma_{\text{eff}}(\omega)$ des photons définis par les expressions (57.62) et (57.32) sont liés par le rapport simple

$$\varkappa_{\text{eff}}(\omega) = \gamma_{\text{eff}}(\omega)/c_0, \quad c_0 = c/n_0. \tag{57.64}$$

De l'expression (57.63) on tire la demi-largeur Γ de la courbe d'absorption $\varkappa_{\text{eff}}$:

$$\Gamma = \sqrt{\gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}. \tag{57.65}$$

L'amortissement γ_0 augmente de manière monotone lorsque la température augmente. Si, pour des températures très basses, on a l'inégalité $\varepsilon_0\gamma_0^2 \ll f_0^2$, lorsque la température augmente, la demi-largeur Γ varie depuis la valeur $f_0/2n_0$ jusqu'à la valeur γ_0 (lorsque l'inégalité $\varepsilon_0\gamma_0^2 \gg f_0^2$ est vérifiée).

La valeur maximale du coefficient d'absorption effectif est déterminée par

$$\max \varkappa_{\text{eff}} = \frac{\gamma f_0^2/(2cn_0)}{\gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}. \tag{57.66}$$

Dans l'approximation définie plus haut, il commence par augmenter à partir de la valeur $2n_0\gamma_0/c$, passe par un maximum $f_0/2c$, puis diminue jusqu'à la valeur $f_0^2/(2\gamma n_0 c)$.

Calculons enfin la valeur intégrée du coefficient d'absorption effectif

$$K_{\text{eff}} \equiv \int \varkappa_{\text{eff}}(\omega)\, d\omega = \frac{\pi f_0^2\gamma_0/(2n_0c)}{\sqrt{\gamma_0^2 + f_0^2/4\varepsilon_0}}. \tag{57.67}$$

Dans le cas de la liaison forte exciton-photon ($f_0^2 \gg \gamma^2\varepsilon_0$), la valeur $K_{\text{eff}} = \pi\gamma_0 f_0/c$. Lorsque la température augmente (c'est-à-dire lorsque γ augmente) l'absorption intégrée K_{eff} augmente jusqu'à la valeur

$$K_{\text{eff}} = \pi f_0^2/(2n_0c), \tag{57.68}$$

lorsque l'inégalité $\gamma_0^2\varepsilon_0 \gg f_0^2$ est satisfaite. Cette valeur de K_{eff} est proportionnelle à la force d'oscillateur de la transition F.

On utilise généralement la formule (57.68) pour calculer la force d'oscillateur d'une transition (on mesure la surface délimitée par la courbe d'absorption). Ceci n'a de sens que si la condition

$$\gamma_0^2\varepsilon_0 \gg f_0^2$$

est satisfaite. Cette approximation revient à négliger les variations de l'absorption intégrée K_{eff} lorsque la température augmente.

Un certain nombre d'auteurs [370, 371, 380, 381] ont récemment évalué les variations de l'absorption intégrée d'une bande isolée lorsque la température augmente. Délukov et Klimoucheva [370, 371] ont montré que la surface limitée par la bande d'absorption électronique pure du cristal de paradichlorobenzène était presque multipliée par 6 pour une augmentation de la température de 4 à 100 K. De la même manière, le maximum de la courbe d'absorption

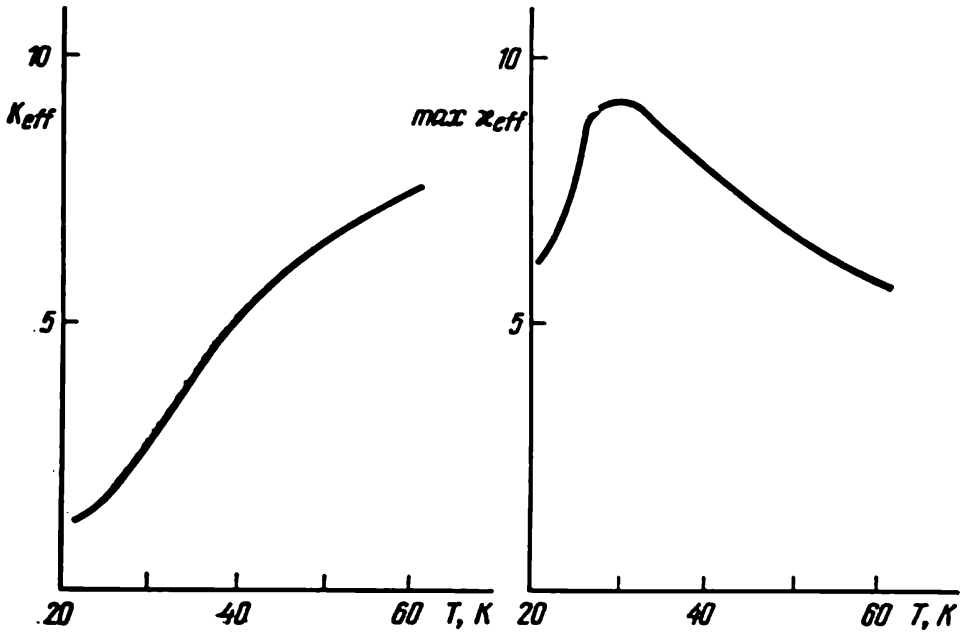


Fig. 76. Variation relative avec la température du coefficient d'absorption intégrée et du maximum d'absorption de la bande électronique du paradichlorobenzène.

Les données expérimentales sont de Délukov et Klimoucheva [370, 371]. L'épaisseur du cristal est 0,6 μ.

varie qualitativement en bon accord avec la formule (57.66) (voir fig. 76). Par ailleurs Voigt [380] a étudié l'absorption de cristaux de sulfure de cadmium dans l'intervalle de températures 1,8 K à 180 K, pour trois bandes excitoniques. Pour la première, $A_{n=1}$ ($E \perp c$) d'énergie d'excitation minimale ($\sim$2,55 eV) et de force d'oscillateur $F \approx 0{,}026$, lorsque la température augmente l'absorption intégrée est presque multipliée par dix, puis elle se stabilise vers 77 K. Pour la bande d'absorption $B_{n=1}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) d'énergie 2,57 eV et de force d'oscillateur $F \approx 0{,}016$ la variation de l'absorption intégrée est moins remarquable. La saturation se manifeste déjà pour des températures supérieures à 4 K. Pour la bande $c_{n=1}$ d'énergie 2,63 eV et de force d'oscillateur $F \approx 0{,}008$ on n'observe plus de variation de l'absorption intégrée.

Kreingold et Makarov [381] ont étudié l'absorption de la lumière dans le cristal de Cu_2O, pour des excitons quadrupolaires, dans l'intervalle de températures de 1,8 K à 120 K pour $\Omega_0 = 3 \cdot 10^{15}$ s^{-1}. Pour les meilleurs cristaux (sans défauts), on observe une variation très significative de l'intensité intégrale avec la température (entre 1,8 K et 30 K). Malgré la faible valeur de f_0 ($\approx 2{,}4 \cdot 10^{10}$ s^{-1}) la dispersion spatiale joue un rôle d'autant plus important que $\gamma \to 0$ lorsque $T \to 0$. Cette dernière particularité laisse à penser qu'il s'agit bien d'une absorption quadrupolaire dont la fréquence de résonance Ω_r est inférieure à la fréquence Ω_0 du minimum de zone excitonique, $\Omega_r = \Omega_0 - g$; $g = \frac{\Omega_p^2 F_{eff}}{2\Omega_0 \varepsilon_0}$ (cf. (56.7)). Pour $\Omega_p \approx$ $\approx 6{,}5 \cdot 10^{15}$ s^{-1}, $\varepsilon_0 = 7{,}5$ et $F \approx 3 \cdot 10^{-10}$ la valeur $g \approx 5{,}6 \cdot 10^5$ s^{-1}.

CHAPITRE XII

EXCITONS TRIPLETS DANS LES CRISTAUX

§ 58. Propriétés fondamentales des états excités triplets

La plupart des molécules neutres contiennent un nombre pair d'électrons. Si l'on néglige les interactions spin-orbite dans l'hamiltonien des états électroniques de la molécule, la résultante des spins de tous ses électrons est une intégrale de mouvement. Dans l'état fondamental de la molécule, les paires électroniques de spins opposés effectuent un même mouvement orbital avec la même énergie. Par conséquent la somme des spins des électrons est égale à zéro pour un état de spin *singulet*. Les exceptions à cette règle sont les molécules O_2 et NO, qui dans l'état fondamental ont un spin égal à un.

Les états excités des molécules sont liés à la transition d'un électron dans un état orbital libre d'énergie supérieure. Ces états peuvent avoir un spin égal à zéro ou égal à 1 (en unités $\hbar$). Les premiers sont appelés *états excités singulets* et sont notés S_n. Les autres s'appellent *états excités triplets* et sont notés T_n ($n = 1, 2, \ldots$).

D'après le principe de Pauli, pour un même mouvement orbital, les deux électrons de spin antiparallèle correspondant à l'état singulet sont en moyenne beaucoup plus proches l'un de l'autre que les deux électrons à spins parallèles correspondant à l'état triplet. C'est pourquoi dans l'état singulet, les répulsions coulombiennes sont plus importantes que dans l'état triplet. Par conséquent l'énergie $E(T_1)$ de l'état excité triplet le plus bas est généralement inférieure à l'énergie $E(S_1)$ de l'état excité singulet le plus bas.

Sous l'action de la lumière, les transitions quantiques les plus intenses ont lieu entre états de même multiplicité (sans changement du spin moléculaire). En particulier, les transitions partant de l'état fondamental ne peuvent aboutir qu'à un état moléculaire singulet. Ce sont ces transitions qui sont justement les mieux étudiées sur le plan théorique et expérimental (en particulier $S_0 \leftrightarrow S_1$).

Dans une théorie qui ne tient pas compte des interactions spin-orbite, les transitions entre états singulets et triplets sont interdites par rapport au spin. Lorsque l'on tient compte de ces interactions,

l'hamiltonien de la molécule devient

$$H = H_0 + H_{\text{sp.o}}, \tag{58.1}$$

où

$$H_{\text{sp.o}} = (2m^2c^2)^{-1} \sum_i \hat{s}_i [\text{grad}\, U \hat{p}_i] \tag{58.2}$$

est l'opérateur d'interaction spin-orbite (voir [5], § 64). $\hat{s}_i$ est l'opérateur de spin et $\hat{p}_i$ l'impulsion du i-ième électron, U est l'opérateur énergie potentielle. Dans un champ central symétrique, (58.2) devient

$$H_{\text{sp.o}} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{\partial U}{\partial r_i} \hat{l}_i \hat{s}_i, \tag{58.2a}$$

où $\hat{l}_i$ et $\hat{s}_i$ sont les opérateurs de moment orbital et de spin du i-ième électron. La sommation est effectuée sur tous les électrons de la molécule.

Lorsque l'on fait intervenir l'opérateur $H_{\text{sp.o}}$ dans l'hamiltonien (58.1), le spin des électrons n'est plus une intégrale du mouvement, et l'on ne peut plus distinguer les états moléculaires singulets des états triplets. Cependant, comme les interactions spin-orbite sont faibles, on peut utiliser la méthode des perturbations. Soient E_S et E_T les énergies et $\psi_S^{(0)}$ et $\psi_T^{(0)}$ les fonctions propres de l'opérateur H_0 correspondant aux états triplet et singulet (approximation zéro). En première approximation de la théorie des perturbations l'opérateur total (58.1) possède les fonctions propres

$$\psi_S = \psi_S^{(0)} + \lambda_S \psi_T^{(0)}, \quad \psi_T = \psi_T^{(0)} + \lambda_T \psi_S^{(0)}, \tag{58.3}$$

où

$$\lambda_S = \lambda_T^* = \frac{\langle \psi_T^{(0)} | H_{\text{sp.o}} | \psi_S^{(0)} \rangle}{|E_S - E_T|}.$$

Les transitions quantiques, autorisées par symétrie, entre des états de multiplicité différente ($S \leftrightarrow T$), et répondant à une perturbation indépendante du spin des électrons, sont appelées *intercombinatoires*. Ces transitions ont une probabilité environ 10^{-6} fois plus petite que celle des transitions autorisées par symétrie et par spin, car elles sont dues à une proportion très faible d'états de multiplicité différente (58.3).

Les excitations en triplet présentent, par rapport aux états excités singulets, toute une série de particularités. La durée de vie de ces excitations est beaucoup plus grande que celle des excitations en singulet, car le retour à l'état fondamental singulet est, à l'approximation zéro, interdit par spin. Cette durée de vie relativement grande

et la présence d'électrons non appariés augmente la réactivité de la molécule excitée dans l'état triplet. C'est pourquoi ces états jouent un rôle important en photochimie. Cette durée de vie importante donne la possibilité de créer dans un cristal une grande concentration d'excitons triplets, et l'on voit apparaître des interactions entre eux. Les états triplets sont triplement dégénérés suivant les valeurs de la projection du spin de la molécule. Cette dégénérescence est levée dans un champ magnétique ou par interaction spin-spin.

L'émission de lumière correspondant à des transitions quantiques entre états de même multiplicité est appelée *fluorescence*. Elle est caractérisée par une durée de vie de 10^{-7} à 10^{-10} s. L'émission de lumière correspondant au retour de l'état triplet d'énergie la plus basse à l'état fondamental singulet présente une durée de vie plus longue (10 à 10^{-3} s) et est appelée *phosphorescence* *).

Ces excitations collectives correspondant aux états moléculaires triplets sont appelées *excitons triplets*. Les bases de la théorie des excitons triplets ont été établies par Merrifield [382], McConnell et coll. [383, 384], Jortner et coll. [385, 386]. D'importantes recherches expérimentales concernant les excitons triplets ont été effectuées par Hochstrasser [387], Robinson et coll. [388 à 390], Faïdych et coll. [391 à 394], Avakian et coll. [395, 396] et autres.

Ces recherches mettent en évidence le caractère migratoire des excitations en triplet dans le cristal et permettent d'évaluer la grandeur de l'élément matriciel de transfert intermoléculaire résonant de l'excitation en triplet.

La description théorique des excitations stationnaires en triplet diffère peu de celle des excitations en singulet étudiées aux paragraphes 44.1, 44.2. Dans la représentation des coordonnées, l'hamiltonien d'un cristal comportant quelques molécules anisotropes identiques dans la maille élémentaire s'écrit (on suppose les molécules rigidement fixées aux nœuds $n\alpha$)

$$H = \sum_{n\alpha} H_{n\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha,\, m\beta}{}' V_{n\alpha,\, m\beta}, \tag{58.4}$$

où $V_{n\alpha,m\beta}$ est l'opérateur d'interaction des molécules deux à deux ; $H_{n\alpha}$ est l'hamiltonien de la molécule située au point $n\alpha$. Soient $\varphi^{(0)}_{n\alpha}$ la fonction propre (contenant les variables de spin) de l'hamiltonien $H_{n\alpha}$ correspondant à l'état fondamental d'une molécule isolée, $\psi^{(f)}_{n\alpha}$ la fonction de l'état excité triplet f de la molécule libre, l'énergie correspondante étant $E_f^{(0)}(s_z)$ pour la projection de spin s_z. Lorsque le nombre des excitations en triplet n'est pas trop grand, ces fonctions sont décrites dans la représentation de seconde quantifi-

*) La durée de vie des excitons triplets dans le cristal d'anthracène est de 10^{-2} s.

cation par l'hamiltonien

$$H_T = \sum_{s_z} \sum_{n\alpha,\, m\beta} [E_f(s_z)\,\delta_{n\alpha,\, m\beta} + M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z)]\, B^+_{n\alpha}(f,\, s_z)\, B_{m\beta}(f,\, s_z), \tag{58.5}$$

où $B^+_{n\alpha}(f,\, s_z)$ et $B_{n\alpha}(f,\, s_z)$ sont les opérateurs de Bose des excitations en triplet de la molécule $n\alpha$; $E_f(s_z)$ est l'énergie d'excitation, qui inclut la variation d'énergie statique d'une molécule avec toutes les autres, lorsque celle-ci passe à l'état excité f

$$M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z) = J_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z) + K_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z),\quad M_{n\alpha,\, n\alpha} = 0, \tag{58.6}$$

où

$$K_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, s_z) = \langle (\mathcal{A} - 1)\, \varphi^{(f)}_{n\alpha}(s_z)\, \varphi^{(0)}_{m\beta}(0) | V_{n\alpha,\, m\beta} | \varphi^{(0)}_{n\alpha}(0)\, \varphi^{(f)}_{m\beta}(s_z) \rangle \tag{58.7}$$

représente l'élément matriciel d'interaction d'échange résonant entre les molécules $n\alpha$ et $m\beta$ ($\mathcal{A}$ est un opérateur d'antisymétrisation). L'ordre de grandeur de cet élément matriciel pour deux molécules voisines dans le cristal d'anthracène a été obtenu dans [386]. Ces auteurs trouvent une valeur ~ 10 cm^{-1}. Lorsque la distance intermoléculaire augmente, les éléments matriciels (58.7) diminuent exponentiellement.

$$J_{n\alpha,\, m\beta} = \langle \varphi^{(f)}_{n\alpha}(s_z)\, \varphi^{(0)}_{m\beta}(0) | V_{n\alpha,\, m\beta} | \varphi^{(0)}_{n\alpha}(0)\, \varphi^{(f)}_{m\beta}(s_z) \rangle$$

est l'élément matriciel de transfert résonant de l'excitation en triplet entre molécules. Lorsque l'on néglige les interactions spin-orbite dans les opérateurs $H^{(0)}_{n\alpha}$ les éléments matriciels $J_{n\alpha,\, m\beta}$ disparaissent en raison de l'orthogonalité des fonctions relatives à des états de spins différents. D'après les évaluations de [386], la valeur de $J_{n\alpha,\, m\beta}$ de molécules voisines est de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1}.

Pour diagonaliser l'opérateur (58.5), il convient de passer à la représentation excitonique en utilisant la transformation canonique suivante :

$$B_{n\alpha}(f,\, s_z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu=1}^{\sigma} e^{i\mathbf{k}n\alpha} u_{\alpha\mu}(f,\, s_z;\, \mathbf{k})\, B_{\mu}(f,\, s_z;\, \mathbf{k}), \tag{58.8}$$

σ est le nombre de molécules non équivalentes par translation dans la maille élémentaire ; $n\alpha \equiv \mathbf{n} + \rho_\alpha$ est le vecteur déterminant la position de la molécule $n\alpha$ dans le cristal ; $u_{\alpha\mu}$ est une matrice unitaire vérifiant les conditions

$$\sum_{\mu} u^*_{\alpha\mu} u_{\beta\mu} = \delta_{\alpha\beta},\quad \sum_{\alpha} u^*_{\alpha\mu} u_{\alpha\nu} = \delta_{\mu\nu}.$$

Substituons (58.8) dans (58.5). Nous trouvons l'opérateur des états excitoniques triplets du cristal

$$H = \sum_{\mu,\ \mathbf{k}} \mathscr{E}_{\mu}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k})\, B_{\mu}^{+}(f,\ s_z;\ \mathbf{k})\, B_{\mu}(f,\ s_z;\ \mathbf{k}). \qquad (58.9)$$

Ici $\mathscr{E}_{\mu}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k})$ est l'énergie de l'état excitonique de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de la bande μ, correspondant au f-ième état excité triplet de la molécule. Cette énergie, ainsi que la matrice unitaire $u_{\alpha\mu}$ sont déterminées par le système

$$\sum_{\beta=1}^{\sigma} \mathscr{L}_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k})\, u_{\alpha\mu}(f,\ s_z;\ \mathbf{k}) = \mathscr{E}_{\mu}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k})\, u_{\alpha\mu}(f,\ s_z;\ \mathbf{k}), \qquad (58.10)$$

où

$$\mathscr{L}_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k}) = E_f(s_z) + L_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k}), \qquad (58.11)$$

$$L_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}\alpha-\mathbf{m}\beta} M_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta}^{(f)} \exp\left[i\mathbf{k}(\mathbf{n}\alpha - \mathbf{m}\beta)\right]. \qquad (58.12)$$

Comme les éléments matriciels diminuent rapidement lorsque la distance intermoléculaire augmente, la fonction $L_{\alpha\beta}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k})$ est une fonction analytique de $\mathbf{k}$ au voisinage de $\mathbf{k} \approx 0$.

On se propose d'étudier le cas d'un cristal moléculaire monoclinique, de groupe d'espace C_{2h}^{5} (naphtalène, anthracène, diphényle) à deux molécules par maille élémentaire. Pour des vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ perpendiculaires au plan de clivage (**ab**), la matrice unitaire $u_{\alpha\mu}$ ne dépend pas de $\mathbf{k}$ et a pour valeur

$$u_{\alpha\mu}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (58.13)$$

Dans ce cas l'équation (58.10) a une solution simple

$$E_{\mu}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k}) = E_f(s_z) + L_{11}^{(f)}(s_z,\ \mathbf{k}) - (-1)^{\mu} L_{12}(s_z,\ \mathbf{k}). \qquad (58.14)$$

L'éclatement caractéristique des excitons — « l'éclatement de Davydov » est égal pour $\mathbf{k} \approx 0$ à

$$\mathscr{D}_f(s_z) \equiv |E_1^{(f)}(s_z,\ 0) - E_2^{(f)}(s_z,\ 0)| = 2|L_{12}^{(f)}(s_z,\ 0)|. \qquad (58.15)$$

De nombreux efforts tendent à définir la valeur expérimentale de l'éclatement de Davydov correspondant aux états triplets des cristaux moléculaires de composés aromatiques. Les difficultés expérimentales sont liées à la faible probabilité des transitions directes $S_0 \to T_1$ sous l'action de la lumière.

Le calcul théorique des intégrales de l'interaction et de la structure de bandes excitoniques a été réalisé par Jortner et coll. [386], pour les cristaux de naphtalène, d'anthracène et de diphényle, et pour trois directions du vecteur d'onde, le long des trois axes cristal-

lographiques. Les résultats de ce calcul pour l'anthracène sont représentés sur la figure 77. On peut montrer que la principale contribution à l'éclatement de Davydov est due aux interactions entre les deux molécules translationnellement non équivalentes d'une même maille élémentaire. La valeur de l'éclatement dans l'anthracène est ~ 40 cm^{-1} dans le naphtalène ~ 30 cm^{-1} et dans le diphényle ~ 3 cm^{-1}. Les énergies des deux bandes situées aux frontières de la zone de Brillouin perpendiculaires aux axes hélicoïdaux coïncident. Ce phénomène résulte de la symétrie par rapport à l'inversion du signe du temps.

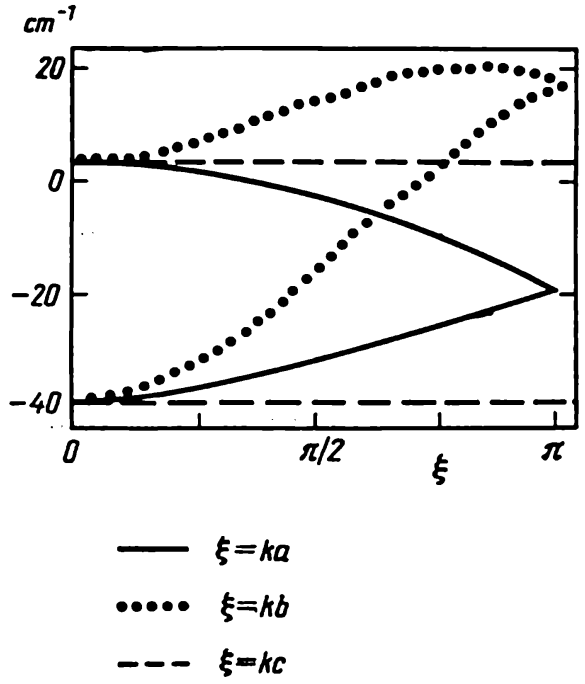


Fig. 77. Structure de bandes des excitons triplets dans un cristal d'anthracène.
Calculs de Jortner et coll. [386].

Choi et coll. [397] montrent par un calcul théorique qu'il est nécessaire de tenir compte, en plus des interactions d'échange entre molécules neutres, des interactions avec transfert de charge. Cette interaction peut contribuer pour 50 % à la largeur de la bande excitonique. Il convient cependant de tenir compte du fait que l'interaction des excitations électroniques avec les vibrations de réseau conduit à une diminution de la largeur de la bande excitonique (voir § 60).

Avakian et coll. [398] donnent la valeur expérimentale des éléments matriciels $M_{n\alpha,\, m\beta}$ dans le cristal d'anthracène. Lors du calcul du transfert de l'excitation en triplet, on peut ne tenir compte que des interactions entre proches voisins. Dans le cristal d'anthracène, il y a deux types de proches voisins, il y a donc essentiellement deux types d'éléments matriciels.

1) $\beta_b \equiv M_{n,\, n+b}$ est l'élément matriciel de transfert d'excitation entre deux molécules voisines situées dans la direction de l'axe **b** du cristal monoclinique.

2) $\beta_d \equiv M_{n,\, n+\frac{1}{2}(a+b)}$ est l'élément matriciel de transfert d'excitation entre deux molécules voisines, translationnellement non équivalentes, situées dans le plan **ab**. Cette simplification permet d'écrire l'énergie des excitons sous la forme

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_T + 2\beta_b \cos(\mathbf{kb}) \pm 2\beta_d \left[\cos\frac{\mathbf{k}(\mathbf{a}+\mathbf{b})}{2} + \cos\frac{\mathbf{k}(\mathbf{a}-\mathbf{b})}{2}\right],$$

où ε_T est l'énergie d'excitation d'une molécule dans l'état triplet. Les auteurs de l'article [398] ont mesuré la grandeur de l'éclatement de Davydov pour $\mathbf{k} = 0$, exprimée en fonction de β_d par la formule $\Delta = 8 \mid \beta_d \mid$. La valeur t ouvée pour β_d est $\beta_d = 2{,}1 \pm 0{,}8$ cm^{-1}.

58.1. Excitation d'excitons triplets dans les cristaux. Comme la probabilité de transition quantique de l'état fondamental singulet à l'état triplet est petite, la formation directe d'excitons triplets dans les cristaux purs nécessite une intensité lumineuse importante.

A l'aide de l'émission intense d'un laser à rubis ($\hbar\omega = 1{,}8$ eV), Kepler et coll. [395] purent exciter des états triplets dans un cristal d'anthracène. La présence de ces états triplets dans le cristal est détectée par la fluorescence retardée de l'état singulet ($\hbar\omega \approx 3{,}42$ eV) de symétrie $^1B_{2u}$, résultant de la fusion de deux excitations en triplet de spins antiparallèles. Conformément à la cinétique bimoléculaire l'intensité de cette fluorescence dépend du carré de l'intensité du rayonnement de laser.

Une autre méthode d'excitation des excitons triplets dans l'anthracène est utilisée par Weisz et coll. [399]. Dans cette expérience, la formation d'excitons triplets est réalisée indirectement, en excitant par la lumière l'état singulet $^1B_{2u}$. L'énergie de l'excitation en singulet $^1B_{2u}$ est transférée à l'état triplet étudié par un processus non radiatif. On observe la formation d'excitons triplets grâce au phénomène de fluorescence retardée des états singulets $^1B_{2u}$, peuplés par la collision de deux excitons triplets.

Gaididey et Petrov [400] étudièrent théoriquement la possibilité de former par une excitation lumineuse une paire d'excitons triplets, en faisant intervenir un état singulet virtuel. Nous nous proposons de développer les bases de leur théorie. Pour simplifier les notations, nous étudierons un cristal à une molécule par maille élémentaire. Supposons que ces molécules soient rigidement fixées aux nœuds $\mathbf{n}$ d'un réseau cubique simple.

Introduisons l'opérateur d'excitation simultanée de deux états moléculaires triplets $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$ conduisant à un état de spin résultant nul

$$C^+_{\mathbf{nm}} = \sum_{s_z} (11 s_z;\ -s_z \mid 00)\, B^+_{\mathbf{n}}(s_z)\, B^+_{\mathbf{m}}(-s_z),\ s_z = 0,\ \pm 1,$$

où $(11 s_z;\ -s_z \mid 00)$ sont les coefficients de la somme. Si l'on tient compte de leurs valeurs numériques, on a

$$C^+_{\mathbf{nm}} = C^+_{\mathbf{mn}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{s_z} (-1)^{1-s_z} B^+_{\mathbf{n}}(s_z)\, B^+_{\mathbf{m}}(-s_z). \qquad (58.16)$$

L'opérateur hermitique conjugué de (57.16) $C_{\mathbf{nm}}$ caractérise l'annihilation d'une paire d'excitations en triplet (de spin résultant nul) située sur les molécules $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$.

Lorsque le nombre d'excitations en triplet dans le cristal est petit, les opérateurs d'excitations en triplet isolées $B_n(s_z)$ vérifient les relations de commutation de Bose, et les opérateurs C_{nm} vérifient les relations

$$[C_{nm}, C_{pl}^+] = (\delta_{np}\delta_{ml} + \delta_{nl}\delta_{mp}). \quad (58.17)$$

Dans la représentation par sites, l'hamiltonien de l'excitation en singulet H_S et celui d'une paire de triplets de même type de spin résultant nul H_{2T}, s'écrivent

$$H_S = \sum_{n,m,f} [E_S(f)\,\delta_{nm} + M_{nm}^{(S)}(f)]\,B_n^+(f)\,B_m(f), \quad (58.18)$$

$$H_{2T} = \frac{1}{2}\sum_{n,m} [2E_T(1-\delta_{nm}) + V_{nm}]\,C_{nm}^+ C_{nm} + \sum_{n,m,p} M_{nm}^T C_{np}^+ C_{mp}(1-\delta_{np})(1-\delta_{mp}), \quad (58.19)$$

où $E_S(f)$ est l'énergie de l'état excité singulet f, compte tenu des interactions statiques de la molécule excitée considérée avec les autres molécules du cristal ; E_T est une grandeur analogue pour l'état triplet de la molécule d'énergie la plus basse; $M_{nm}^S(f)$ et M_{nm}^T sont les éléments matriciels de transfert de l'excitation entre les molécules n et m respectivement dans l'état singulet f et dans l'état triplet d'énergie la plus basse ; V_{nm} est l'élément matriciel d'interaction entre les molécules n et m dans l'état triplet. Dans ce cas $M_{nn}^S(f) = M_{nn}^T = V_{nn} = 0$. Les facteurs du type $(1 - \delta_{nm})$ permettent d'exprimer l'impossibilité pour une même molécule d'avoir simultanément deux états triplets.

Supposons que l'interaction entre les excitations d'états triplets couplés et d'états singulets soit définie par l'hamiltonien

$$H_{S\,2T} = \frac{1}{2}\sum_{n,m,f} [W_{nm}(f)\,C_{nm}^+ B_n(f) + \text{c.h.}], \quad W_{nn} = 0. \quad (58.20)$$

Il convient d'exprimer l'hamiltonien total du système d'excitations d'états singulets et d'états triplets couplés en interaction mutuelle

$$H = H_S + H_{2T} + H_{S-2T} \quad (58.21)$$

dans la représentation excitonique. Utilisons pour cela les transformations unitaires

$$B_n(f) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k B_k(f)\exp(ikn), \quad (58.22)$$

$$C_{nm} = \frac{1}{N}\sum_{k,q} C_k(q)\exp\left\{i\left[\frac{k}{2}(n+m) + q(n-m)\right]\right\}, \quad (58.23)$$

où

$$C_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = C_{\mathbf{k}}(-\mathbf{q}) = \\ = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{s_z} (-1)^{1-s_z} B_{1/2\mathbf{k}+\mathbf{q}}(s_z) B_{1/2\mathbf{k}-\mathbf{q}}(-s_z). \quad (58.23a)$$

Dans (58.23) le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est la somme des quasi-impulsions $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ des deux excitons triplets, et $2\mathbf{q}$ la différence $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$. Les opérateurs $B_{\mathbf{k}}(f)$ et $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ commutent entre eux. Ils vérifient les relations

$$[B_{\mathbf{k}}(f),\ B^{+}_{\mathbf{k}_1}(f_1)] = \delta_{ff_1}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}, \\ [C_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}),\ C^{+}_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{q}_1)] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}(\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1} + \delta_{\mathbf{q},\,-\mathbf{q}_1}). \quad (58.24)$$

Substituons (58.22) et (58.23) dans (58.21):

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \Big\{ \sum_{f} E^{S}_{\mathbf{k}}(f) B^{+}_{\mathbf{k}}(f) B_{\mathbf{k}}(f) + \\ + \sum_{\mathbf{q}} E^{T}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) C^{+}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) C_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q},\,\mathbf{q}_1} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q},\ \mathbf{q}_1) C^{+}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) C_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q},\,f} \Big[W_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) C^{+}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) B_{\mathbf{k}}(f) + \text{c.h.} \Big] \Big\}, \quad (58.25)$$

où

$$E^{S}_{\mathbf{k}}(f) = E_S(f) + \sum_{\mathbf{n}} M^{S}_{\mathbf{n}0} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}) \quad (58.26)$$

représente l'énergie des excitons singulets de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans la bande f;

$$E^{T}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = E_T + \sum_{\mathbf{n}} M^{T}_{\mathbf{n}0} \exp\Big[i \Big(\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q} \Big) \mathbf{n} \Big], \quad (58.27)$$

$$V_{\mathbf{k}}(\mathbf{q},\ \mathbf{q}_1) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \{ V_{\mathbf{n}0} \exp[i(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q})\mathbf{n}] - \\ - 2M_{\mathbf{n}0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}/2} [\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}) + \exp(i\mathbf{q}_1\mathbf{n})] \} - E_T, \quad (58.28)$$

$$W_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} W_{\mathbf{n}0} \exp\Big[i \Big(\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q} \Big) \mathbf{n} \Big]. \quad (58.29)$$

D'après (58.23a) $C^{+}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) C_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ et $C^{+}_{\mathbf{k}}(-\mathbf{q}) C_{\mathbf{k}}(-\mathbf{q})$ décrivent une paire d'excitons triplets de spins opposés et de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1 = \frac{1}{2}\mathbf{k} + \mathbf{q}$ et $\mathbf{k}_2 = \frac{1}{2}\mathbf{k} - \mathbf{q}$. Par suite nous obtenons, à partir de l'équation (58.27), l'énergie d'une paire d'excitons (sans tenir compte de leur interaction)

$$E^{2T}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = E^{T}_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) + E^{T}_{\mathbf{k}}(-\mathbf{q}) = 2 \Big(E_T + \sum_{\mathbf{n}} M^{T}_{\mathbf{n}0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}/2} \cos(\mathbf{q}\mathbf{n}) \Big). \quad (58.30)$$

Dans l'expression (58.28) le premier terme de la sommation dans l'accolade représente l'interaction entre les deux excitons triplets de la paire, les deux termes suivants caractérisent « l'effet de répulsion » dû au fait que deux excitations en triplet ne peuvent coexister sur une même molécule.

Selon l'expression générale (46.34), le tenseur transversal de permittivité complexe, décrivant dans l'approximation $Qa \ll 1$ la réponse du système (paires de singulets et excitons triplets en interaction) à une perturbation électromagnétique extérieure de fréquence ω, est

$$\varepsilon(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \varepsilon_0 - \frac{4\pi}{v\omega\hbar} \sum_f E_s(f)\, \mathbf{d}_f^2 G_f(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}), \quad \tilde{\omega} = \omega + i\gamma, \quad (58.31)$$

où $\mathbf{d}_f$ et γ_f sont le moment électrique dipolaire de transition et le paramètre de relaxation de l'état singulet f considéré;

$$G_f(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_{\mathbf{Q}}(f); B_{\mathbf{Q}}^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tilde{\omega}t} G_f(\mathbf{Q}, t)\, dt \quad (58.32)$$

est la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée des excitations en singulet correspondant au vecteur d'onde Q de la lumière

$$G_f(\mathbf{Q}, t) \equiv -i\Theta(t)\, \langle 0 \mid [B_{\mathbf{Q}}(f, t); B_{\mathbf{Q}}^+(f, 0)] \mid 0\rangle, \quad (58.33)$$

où l'opérateur

$$B_{\mathbf{Q}}(f, t) = e^{iHt/\hbar} B_{\mathbf{Q}} e^{-iHt/\hbar}.$$

Dans (58.33), la moyenne $\langle 0 \mid \ldots \mid 0\rangle$ est prise sur l'état fondamental du cristal.

Pour calculer la transformée de Fourier (58.32) de la fonction de Green retardée (58.33), utilisons l'équation (E.6) des compléments mathématiques. Nous obtenons alors, compte tenu des relations de commutation (58.24),

$$]\tilde{\omega} - E_{\mathbf{Q}}^S(f)]\, G_f(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = 1 + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} W_{\mathbf{Q}}^*(\mathbf{q}) \langle\langle C_{\mathbf{Q}}(\mathbf{q}); B_{\mathbf{Q}}^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \quad (58.34)$$

Appliquons de nouveau l'équation (E.6) à la transformée de Fourier $\langle\langle C_{\mathbf{Q}}(\mathbf{q}); B_{\mathbf{Q}}^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$. Nous obtenons une deuxième équation

$$[\tilde{\omega} - E_{\mathbf{Q}}^{2T}(\mathbf{q})] \langle\langle C_{\mathbf{Q}}(\mathbf{q}); B_{\mathbf{Q}}^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\sqrt{N}} [W_{\mathbf{Q}}(\mathbf{q}) + W_{\mathbf{Q}}(-\mathbf{q})]\, G(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) +$$

$$+ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}_1} [V_{\mathbf{Q}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1) + V_{\mathbf{Q}}(-\mathbf{q}, \mathbf{q}_1)] \langle\langle C_{\mathbf{Q}}(\mathbf{q}_1); B_{\mathbf{Q}}^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \quad (58.35)$$

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde qui nous intéresse ici ($Qa \ll 1$), on peut poser $\mathbf{Q} \approx 0$ dans les équations (58.34)

et (58.35). Divisons alors les deux membres de l'équation (58.35) par $\tilde{\omega} - E^{2T}(\mathbf{q})$ et multiplions-les par $\frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\mathbf{qn})$. Après sommation sur $\mathbf{q}$, compte tenu de (58.28) et (58.29), nous obtenons

$$F_f(\mathbf{n}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{q}} [\tilde{\omega} - E^{2T}(\mathbf{q})]^{-1} \{G_f(0, \tilde{\omega}) W_{\mathbf{m0}} \cos(\mathbf{qm}) + \\ + [V_{\mathbf{m0}} \cos(\mathbf{qm}) - 2M^T_{\mathbf{m0}}] F_f(\mathbf{m}, \tilde{\omega})\} \exp(i\mathbf{qn}), \quad (58.36)$$

où on a utilisé la notation

$$F'_f(\mathbf{n}, \tilde{\omega}) = F_f(-n_\alpha \tilde{\omega}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \langle\langle C'_0(\mathbf{q}) ; B^+_0(f)\rangle\rangle \exp(i\mathbf{qn}). \quad (58.37)$$

Portons la valeur (58.29) dans (58.34). Compte tenu de (58.37) on peut transformer (58.34) de la manière suivante :

$$[\tilde{\omega} - E^S_0(f)] G_f(0, \tilde{\omega}) = 1 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} W^*_{\mathbf{n0}} F_f(\mathbf{n}, \omega). \quad (58.38)$$

Eliminons entre les équations du système (58.36) et (58.38) la fonction $F_f(\mathbf{n}, \tilde{\omega})$. Nous trouvons l'expression explicite de la transformée de Fourier $G_f(0, \tilde{\omega}) \equiv G_f(\tilde{\omega})$ déterminant dans (58.31) la permittivité. Comme les éléments matriciels $W_{\mathbf{n0}}$, $V_{\mathbf{n0}}$ et $M^T_{\mathbf{n0}}$ décroissent rapidement lorsque croît la distance $|\mathbf{n}|$, dans la sommation sur $\mathbf{n}$ on peut se limiter aux plus proches voisins.

En particulier pour un cristal unidimensionnel on peut poser avec une bonne approximation

$$W_{\mathbf{n0}}/W = V_{\mathbf{n0}}/V = M^T_{\mathbf{n0}}/M_T = \frac{1}{2}(\delta_{\mathbf{na}} + \delta_{\mathbf{n}, -\mathbf{a}}). \quad (58.39)$$

Pour fixer les idées posons $M_T > 0$. Introduisons la fonction

$$F_f(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2}\left[(F(a, \tilde{\omega}) + F(-a, \tilde{\omega})\right] \quad (58.40)$$

et les grandeurs sans dimension

$$\xi = \frac{\omega - 2E_T}{2M_T}, \quad \alpha = \frac{V}{2M_T}, \quad \beta = \frac{W}{2M_T}, \quad \Delta_f = \frac{2E_T - E^S_0(f)}{2M_T}. \quad (58.41)$$

Pour les valeurs (58.39), les équations (58.36) et (58.38) deviennent

$$F_f(\tilde{\omega}) = [1 + I_1(\tilde{\xi}) - \alpha I_2(\tilde{\xi})]^{-1} \beta I_2(\tilde{\xi}) G_f(\tilde{\omega}), \\ (\tilde{\xi} + \Delta_f) G_f(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2M_T} + \beta F_f(\tilde{\omega}), \quad (58.42)$$

où

$$\tilde{\xi} = \xi + i\gamma/2M_T, \tag{58.43}$$

$$I_l(\xi) \equiv \frac{1}{N_i} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\cos^l(\mathbf{qa})}{\xi - \cos(\mathbf{qa})} \approx \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos^l x\, dx}{\xi - \cos x}, \quad l = 1, 2.$$

Calculons l'intégrale. Nous trouvons

$$I_1(\xi) = \frac{|\xi| - \sqrt{\xi^2 - 1}}{\sqrt{\xi^2 - 1}}, \quad I_2 = \xi I_1 \text{ pour } |\xi| > 1, \tag{58.44a}$$

$$I_1(\xi) = -\frac{\sqrt{1 - \xi^2} + i\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}}, \quad I_2 = \xi I_1 \text{ pour } |\xi| \leqslant 1. \tag{58.44b}$$

Eliminons la fonction $F_f(\omega)$ entre les deux équations (58.42). Nous obtenons l'expression finale de la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée correspondant à la bande f d'états excitoniques singulets pour $Qa \ll 1$:

$$G_f(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2M_T} \left\{ \tilde{\xi} + \Delta_f - \frac{\beta^2 \tilde{\xi} I_1(\tilde{\xi})}{1 + I_1(\tilde{\xi})(1 - \alpha\tilde{\xi})} \right\}^{-1}. \tag{58.45}$$

D'après (58.31), la partie imaginaire dans (58.44) fournit une contribution à la partie imaginaire de la permittivité, donc à l'absorption d'une onde lumineuse de fréquence ω donnée.

Supposons que la fréquence ω corresponde au domaine de fréquences de la bande des deux excitons triplets (58.30) pour $\mathbf{k} = \mathbf{Q} \approx \approx 0$. Dans ce cas d'après (58.41) on a l'inégalité

$$|\xi| \leqslant 1. \tag{58.46}$$

En négligeant la partie imaginaire petite de $\tilde{\xi}$ et compte tenu de (58.44b), on trouve que dans le domaine de fréquence considéré (58.46) la partie imaginaire de $G_f(\tilde{\omega})$ est différente de zéro et est égale à

$$\operatorname{Im} G_f(\tilde{\omega}) = -\frac{\beta^2 \sqrt{1 - \xi^2}}{2M_T \varphi(\xi)} \left\{ \left[\xi + \Delta_f + \frac{\beta^2(\alpha - \xi)}{\varphi(\xi)} \right]^2 + \frac{\beta^4(1 - \xi^2)}{\varphi^2(\xi)} \right\}^{-1}, \tag{58.47}$$

où

$$\varphi(\xi) \equiv 1 + \alpha^2 - 2\alpha\xi. \tag{58.48}$$

L'absorption définie par l'expression (58.45) est due à la création, par l'intermédiaire d'un état virtuel singulet f, d'une paire d'excitons triplets de spins opposés. La contribution relative de chaque état singulet virtuel f (qui peut être aussi bien un état vibronique), ainsi que la distribution d'intensité dans la bande d'absorption dépendent de la valeur des paramètres $\mathbf{d}_f$, Δ_f, α, β et M_T. Etudions quelques cas limites.

1) L'énergie de l'état excitonique singulet $E_0^S(f)$ est proche de l'énergie de la paire d'excitons triplets $2E_T$, soit

$$|\Delta_f| \equiv \left| \frac{2E_T - E_0^S(f)}{2M_T} \right| \leqslant 1. \tag{58.49}$$

Dans ce cas, dans l'intervalle de fréquences ω défini par l'inégalité (58.46), il y a une fréquence ω_0 pour laquelle

$$\xi_0 + \Delta_f \equiv \frac{\omega_0 - E_0^S(f)}{2M_T} \approx 0. \tag{58.50}$$

Pour $\omega = \omega_0$ la fonction (58.47) a un maximum. Ceci correspond à l'excitation « résonante » d'une paire d'excitons triplets par l'intermédiaire d'un état singulet réel d'énergie $E_0^S(f)$. Lorsque $\beta^2/\varphi(\xi_0) \to$ $\to 0$, ce maximum devient une fonction delta

$$\operatorname{Im} G_f(\omega) \approx -\frac{1}{2M_T}\delta(\xi + \Delta_f), \quad \frac{\beta^2}{\varphi(\xi_0)} \to 0, \quad |\xi| \leqslant 1.$$

Lorsque $\beta^2/\varphi(\xi_0) \neq 0$, le maximum est moins accusé et la paire d'excitons triplets est excitée avec une certaine probabilité dans tout un intervalle de fréquences ω défini par l'inégalité

$$-2M_T \leqslant \omega - 2E_T \leqslant 2M_T. \tag{58.51}$$

La grandeur $4M_T$, conformément à (58.30), correspond à la largeur de la bande énergétique des excitations libres de paires de triplets.

2) La fréquence de la lumière correspond bien au domaine de fréquences correspondant à l'énergie de la paire d'excitons triplets, mais l'énergie du niveau singulet virtuel $E_0^S(f)$ diffère notablement de l'énergie de la paire d'excitons triplets de sorte que

$$|\Delta_f| \equiv \left| \frac{2E_T - E_0^S(f)}{2M_T} \right| > \alpha, \ \beta \text{ et } 1. \tag{58.52}$$

L'expression (58.47) donne alors simplement

$$\operatorname{Im} G_f(\tilde{\omega}) \approx -\frac{\beta^2}{2M_T\Delta_f^3\varphi(\xi)}\sqrt{1-\xi^2}, \quad |\xi| \leqslant 1. \tag{58.53}$$

Il s'ensuit que la probabilité d'excitation d'une paire d'excitons triplets par l'intermédiaire d'un niveau singulet virtuel est proportionnelle au rapport

$$\frac{\beta^2}{\Delta_f^2} = \left(\frac{W}{2E_T - E_0^S(f)}\right)^2.$$

Etudions enfin le domaine de fréquences situé hors de la bande (58.51) des excitations de paires de triplets. Dans ce cas $|\xi| > 1$. Portons (58.44a) dans (58.45). Nous obtenons alors

$$G_f(\tilde{\omega}) \approx \frac{\varphi(\tilde{\xi})}{2M_T[(\tilde{\xi} + \Delta_f)\varphi(\tilde{\xi}) + \beta^2\alpha]}. \tag{58.54}$$

Si la fréquence ω tombe dans l'intervalle correspondant à l'inégalité

$$\alpha\beta^2 \ll |\varphi(\tilde{\xi})| \equiv |1 + \alpha^2 - 2\alpha\tilde{\xi}|, \tag{58.55}$$

(58.54) peut être simplifié. On obtient alors la valeur approchée

$$G_f(\tilde{\omega}) \approx [2M_T(\tilde{\xi}+\Delta_f)]^{-1} \equiv [\tilde{\omega} - E_0^S(f)]^{-1},$$

avec

$$\operatorname{Im} G_f(\tilde{\omega}) = -\frac{\gamma}{[\omega - E_0^S(f)]^2 + \gamma^2}. \tag{58.56}$$

Cette fonction détermine, conformément à l'expression (58.31), l'absorption due aux excitons singulets de la bande f.

Etudions maintenant les valeurs de (58.54) pour des fréquences ne vérifiant pas (58.55), c'est-à-dire pour

$$|\xi| > 1 \text{ et } |\xi + \Delta_f| \equiv \frac{|\omega - E_0^S(f)|}{2M_T} \neq 0, \tag{58.57}$$

(la fréquence ne correspond pas au domaine des bandes de singulets et de paires de triplets). Posons

$$\xi_0 = \frac{1+\alpha^2}{2\alpha}. \tag{58.58}$$

Alors $\varphi(\xi) = 2\alpha(\xi_0 - \xi)$ et (58.54) devient

$$2M_T G_f(\tilde{\omega}) = \frac{\tilde{\xi} - \xi_0}{(\tilde{\xi}-\xi_1)(\tilde{\xi}-\xi_2)}, \tag{58.59}$$

où

$$\xi_{1,2} = \frac{1}{2}[\Delta_f - \xi_0 \pm \sqrt{(\Delta_f + \xi_0)^2 + 2\beta^2}]. \tag{58.60}$$

Posons $\xi_1 > \xi_2$. Séparant dans (58.59) la partie imaginaire, nous trouvons la fonction déterminant l'absorption

$$\operatorname{Im}\{2M_T G_f(\tilde{\omega})\} = [(\Delta_f + \xi_0)^2 + 2\beta^2]^{-1/2} \times$$
$$\times \left[\frac{(\xi_1 - \xi_0)\gamma}{(\xi-\xi_1)^2 2M_T + \gamma^2} - \frac{(\xi_0 - \xi_2)\gamma}{(\xi-\xi_2)^2 2M_T + \gamma^2}\right] \tag{58.61}$$

dans le domaine de fréquences discrètes

$$\omega_i = 2E_T + 2M_T\xi_i, \quad i = 1, 2. \tag{58.61a}$$

Dans le cas particulier où $|\Delta_f + \xi_0| \gg \beta$ et $\xi_0 > 0$ les maxima d'absorption correspondent à des valeurs de ξ vérifiant

$$\xi_1 \approx \Delta_f + \beta(\Delta_f + \xi_0)^{-1}, \quad \xi_2 = -\xi_0 - \beta(\Delta_f + \xi_0)^{-1}.$$

On ne pourra observer d'absorption dans l'intervalle (58.61a) que si $|\xi_0| > 1$ (58.58), donc pour

$$\alpha = |V|(2M_T)^{-1} > 1.$$

§ 59. Influence d'impuretés paramagnétiques sur la formation d'excitons triplets

Les expériences d'Evans [401, 402] montrent que la présence d'impuretés paramagnétiques dans les cristaux moléculaires renforce notablement les transitions en triplet. L'un des mécanismes de ce renforcement est basé sur les interactions d'échange entre la molécule d'impureté et les molécules de base du cristal. La théorie de ce phénomène a été développée par Gaididey [403]. Dans ce qui suit nous étudierons les principaux traits de cette théorie du renforcement de la probabilité d'excitation par la lumière des excitons triplets (par l'intermédiaire d'un état excité singulet virtuel de la molécule).

Supposons que le nœud $\mathbf{n} = 0$ d'un cristal moléculaire cubique simple soit occupé par une molécule paramagnétique (atome, ou molécule O_2, ou NO, etc.) de spin S_0. Nous tiendrons compte seulement de l'état fondamental singulet du cristal, du premier état triplet et de différents états excités singulets des molécules du cristal. Sous l'action de la lumière le passage du cristal dopé à l'état excité triplet peut être réalisé en même temps que le retournement du spin de la molécule d'impureté. Ainsi le spin résultant de l'état excité de l'ensemble molécule de base plus molécule d'impureté reste égal à S_0. Cette excitation sera appelée plus bas « excitation couplée ».

L'opérateur d'annihilation relatif à cette excitation couplée est

$$C_{\mathbf{n}0} = [2S_0(S_0+1)]^{-1/2} \times$$
$$\times [S_0^+ B_{\mathbf{n}}(S_z=1) + S^- B_{\mathbf{n}}(S_z=-1) - \sqrt{2}\, S_0^z B_{\mathbf{n}}(S_z=0)] \qquad (59.1)$$

et l'opérateur hermitique conjugué $C_{\mathbf{n}0}^+$ est l'opérateur de création des excitations couplées. Ici les opérateurs de spin S_0^+, S_0^- et S_0^z (voir § 17) sont tels que le premier augmente d'une unité, le deuxième diminue d'une unité et le troisième laisse invariante la projection du spin de l'impureté sur la direction de quantification considérée. Lorsque le nombre d'excitations est petit, les opérateurs d'excitation couplée vérifient les relations de commutation *)

$$[C_{\mathbf{n}0},\ C_{\mathbf{m}0}^+] = \delta_{\mathbf{nm}}, \qquad [C_{\mathbf{n}0},\ C_{\mathbf{m}0}] = 0 \qquad (59.2)$$

L'opérateur énergie de ces excitations couplées peut s'écrire, compte tenu de l'interaction d'échange entre les excitations en triplet,

$$H_T = \sum_{\mathbf{n}} E_T C_{\mathbf{n}0}^+ C_{\mathbf{n}0} + \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}}^I C_{\mathbf{n}0}^+ C_{\mathbf{m}0}. \qquad (59.3)$$

*) Pour obtenir ces relations de commutation, nous avons pris la moyenne sur toutes les valeurs de la projection du spin de la molécule d'impureté. Dans les développements ultérieurs toutes les grandeurs correspondantes seront moyennées de la même manière.

Ici E_T est l'énergie d'excitation d'états triplets de la molécule (on ne tient pas compte de la variation d'énergie de la molécule d'impureté, lorsque la projection de son spin est inversée, car elle est bien plus petite que l'énergie des excitations d'états triplets); $M^T_{\mathbf{nm}}$ est l'élément matriciel d'échange de l'excitation en triplet entre les molécules $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$; $M^T_{\mathbf{nn}} = 0$.

En plus des excitations couplées, il convient de tenir compte des états excités singulets f dont le moment dipolaire électrique de transition $\mathbf{d}_f$ est différent de zéro. Si l'on néglige les interactions d'échange dues à différents f, l'opérateur énergie des excitations d'états singulets s'écrit

$$H_s = \sum_{\mathbf{n},f} E_s(f)\, B^+_{\mathbf{n}}(f)\, B_{\mathbf{n}}(f) + \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}} M^S_{\mathbf{nm}}(f)\, B^+_{\mathbf{m}}(f)\, B_{\mathbf{n}}(f). \qquad (59.4)$$

Ici $B^+_{\mathbf{n}}(f)$ et $B_{\mathbf{n}}(f)$ sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'excitation en singulet d'énergie $E_s(f)$ sur la molécule $\mathbf{n}$, compte tenu des interactions statiques de l'environnement; $M^s_{\mathbf{nm}}(f)$ est l'élément matriciel d'échange d'excitation f entre les molécules $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$, $M^s_{\mathbf{nn}} = 0$. Comme il n'y a pas de molécule de base au nœud $\mathbf{n}$, dans les sommes (59.3) et (59.4) il faut exclure les termes $\mathbf{n} = \mathbf{m} = 0$. Pour simplifier les calculs nous ne tiendrons pas compte par la suite de cette limitation.

Ecrivons les interactions d'échange entre les molécules excitées dans les états singulets f et la molécule d'impureté sous la forme

$$H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{n},f} [W_{\mathbf{n0}}(f)\, C^+_{\mathbf{n0}} B_{\mathbf{n}}(f) + \text{c.h.}], \quad W_{\mathbf{00}} = 0, \qquad (59.5)$$

où $W_{\mathbf{n0}}$ est proportionnel à $\sqrt{S_0(S_0+1)}$ et à la concentration en impuretés. Nous supposons pour simplifier que l'impureté n'altère pas le réseau et peut se trouver avec une probabilité identique à n'importe quel nœud du cristal.

Pour calculer la permittivité (58.31) il faut connaître la transformée de Fourier

$$G_f(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = \sum_{\mathbf{n}-\mathbf{m}} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{n}-\mathbf{m})} \langle\langle B_{\mathbf{n}}(f);\ B^+_{\mathbf{m}}(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}, \qquad (59.6)$$

où

$$\tilde{\omega} = \omega + i\gamma,$$

$$\langle\langle B_{\mathbf{n}}(f); B^+_{\mathbf{m}}(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar}\int e^{i\tilde{\omega}t} \langle\langle B_{\mathbf{n}}(f);\ B^+_{\mathbf{m}}(f)\rangle\rangle_t\, dt, \qquad (59.7)$$

par rapport au temps et aux coordonnées d'espace de la fonction de Green retardée

$$\langle\langle B_{\mathbf{n}}(f);\ B^+_{\mathbf{m}}(f)\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\, \langle 0|[B_{\mathbf{n}}(f,\ t),\ B^+_{\mathbf{m}}(f,\ 0)]|0\rangle \qquad (59.8)$$

des opérateurs d'excitation dipolaire en singulet.

$$B_n(f,\ t) = e^{iHt/\hbar} B_n(f)\, e^{-iHt/\hbar} \tag{59.9}$$

est la représentation d'Heisenberg de l'opérateur $B(f)$ du système d'hamiltonien

$$H = H_T + H_s + H_{\text{int}}. \tag{59.10}$$

On peut calculer la transformée de Fourier (59.7) par rapport au temps, en utilisant l'équation (E.6) figurant dans les compléments mathématiques. Appliquons (E.6) à $\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$, pour $n,\ m \neq 0$

$$[\hbar\tilde{\omega} - E_s]\,\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= \delta_{nm} + \sum_p M^s_{np}\,\langle\langle B_p;\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} + W^*_{n0}\,\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{59.11}$$

Appliquons une deuxième fois (E.6) à la transformée de Fourier $\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$, nous obtenons la deuxième équation

$$[\hbar\tilde{\omega} - E_T]\,\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= \sum_p M^T_{np}\,\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} + W_{n0}\,\langle\langle B_n;\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \tag{59.12}$$

Multiplions (59.11) par $\exp[iQ(n_i' - m)]$ et sommons sur $(n - m)$. Nous obtenons

$$[\hbar\tilde{\omega} - E_{sf}(Q)] \sum_{n-m} e^{iQ(n-m)}\,\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= 1 + \sum_{n-m} e^{iQ(n-m)} W^*\,\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}, \tag{59.13}$$

où

$$E_{sf}(Q) = E_s + \sum_{n-p} M_{np}(f) \exp[iQ(n-p)] \tag{59.14}$$

représente l'énergie des excitons singulets dans la bande f.

Transformons de manière analogue l'équation (59.12); nous trouvons

$$\sum_{n-m} e^{iQ(n-m)} \{[\hbar\tilde{\omega} \quad E_T(Q)]\,\langle\langle C_{n0};\ B_m^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} -$$

$$- W_{n0}\,\langle\langle B_n(f);\ B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}\} = 0, \tag{59.15}$$

$$E_T(Q) = E_T + \sum_{n-m} M^T_{n,m},\ \exp[iQ(n-m)]$$

est l'énergie des excitons triplets

L'équation (59.15) est vérifiée lorsque

$$\langle\langle C_{n0}\,;\, B_n^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{W_{n0}}{\hbar\tilde{\omega} - E_T(Q)}\,\langle\langle B_n(f)\,;\, B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}.$$

Substituons cette valeur dans (59.13). Compte tenu de (59.6), nous obtenons l'expression finale

$$G_f(Q,\,\tilde{\omega}) = \frac{\hbar\tilde{\omega} - E_T(Q)}{[\hbar\tilde{\omega} - E_T(Q)]\,[\hbar\tilde{\omega} - E_{sf}(Q)] - W_f^2}, \qquad (59.16)$$

où la grandeur W_f est donnée par l'expression

$$\sum_{n-m} e^{iQ(n-m)}\,|W_{n0}|^2\,\langle\langle B_m(f)\,;\, B_m^+(f)\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = W_f^2 G_f(Q,\,\tilde{\omega}).$$

D'après (58.31) la distribution spectrale d'absorption de la lumière est donnée par la fonction

$$\operatorname{Im}\varepsilon(Q,\,\tilde{\omega}) = -\frac{4\pi}{v\omega\hbar}\sum_f E_{sf}\mathbf{d}_f^2\operatorname{Im} G_f(Q,\,\tilde{\omega}). \qquad (59.17)$$

Dans le domaine de fréquences $\hbar\omega = E_T(Q)$ correspondant à la formation d'excitons triplets, la contribution à l'absorption de l'état singulet virtuel f est donnée, conformément à (59.15), par l'expression

$$-\operatorname{Im} G_f(Q,\,\tilde{\omega}) = \frac{\hbar\gamma_f(W_f^2 + \hbar^2\gamma_f^2)}{\hbar^2\gamma_f^2\,[\hbar\omega - E_{sf}(Q)]^2 + (W_f^2 + \hbar^2\gamma_f^2)^2}. \qquad (59.18)$$

Plus l'énergie du niveau singulet virtuel $E_{sf}(Q)$ se rapproche de l'énergie de l'excitation d'un état triplet, plus la contribution de ce niveau à la probabilité d'apparition d'un état excité triplet est importante.

Pour simplifier le calcul nous avons négligé les perturbations apportées à la symétrie translationnelle par la substitution au nœud $n = 0$ d'une molécule de base par une molécule d'impureté. Lorsque l'on tient compte de ce fait, la lumière n'excitera plus seulement un sous-niveau de la bande d'excitons triplets (de vecteur d'onde Q), mais d'autres sous-niveaux de cette bande. Cependant la probabilité totale d'excitation par la lumière d'excitons triplets ne change pas.

§ 60. Interaction des excitons triplets avec les vibrations de réseau

L'interaction des excitons triplets avec les vibrations de réseau apparaît nettement dans les propriétés de ces particules. En particulier, cette interaction définit les caractéristiques de leur mouvement dans le cristal. La théorie de ce phénomène a été étudiée par un certain nombre d'auteurs [404 à 406]. Dans ce paragraphe nous développons les éléments de base de la théorie sur l'exemple d'un cristal à une molécule par maille élémentaire. Nous porterons plus spécialement notre attention sur l'interaction avec des vibrations

de réseau d'états électroniques à bande excitonique étroite. Nous dirons qu'une bande excitonique est étroite lorsque sa largeur énergétique est inférieure à l'énergie d'agitation thermique moyenne.

Ecrivons l'opérateur énergie des excitons dans la représentation par sites

$$H_{ex} = \sum_{n,\, m} (\varepsilon\delta_{nm} + M_{nm}) B_n^+, \; B_m ; \tag{60.1}$$

ici ε est l'énergie de l'état moléculaire excité, non dégénéré, comprenant les interactions statiques de cette molécule avec son environnement ; M_{nm} est l'élément matriciel d'échange d'excitation entre les molécules n et m ; B_n^+ et B_n sont les opérateurs des états excités de la molécule n. Lorsque le nombre des excitations est petit, ces opérateurs vérifient les relations de commutation

$$[B_n, \; B_m] = 0, \quad [B_n, \; B_m^+] = \delta_{nm}. \tag{60.2}$$

L'opérateur énergie des vibrations de réseau (sans tenir compte de l'énergie de zéro) est

$$H_{vib} = \hbar \sum_s \Omega_s b_s^+ b_s. \tag{60.3}$$

Il s'exprime en fonction des opérateurs de création b_s^+ et d'annihilation b_s des phonons de fréquence Ω_s, qui vérifient les relations de commutation

$$[b_s, \; b_{s_1}] = 0, \quad [b_s, \; b_{s_1}^+] = \delta_{ss_1}.$$

Enfin l'opérateur d'interaction des excitons et des vibrations de réseau s'écrit en approximation linéaire par rapport aux déplacements des coordonnées normales

$$H_{int} = \sum_{s,\, n,\, m} D_{nm}(s) B_n^+ B_m \varphi_s. \tag{60.4}$$

Ici et dans ce qui suit nous utiliserons les opérateurs de phonons auxiliaires

$$\varphi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_s + b_s^+), \quad \pi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_s^+ - b_s), \tag{60.5}$$

vérifiant les relations de commutation

$$[\varphi_s, \; \pi_{s_1}] = \delta_{ss_1}, \quad [\varphi_s, \; \varphi_{s_1}] = [\pi_s, \; \pi_{s_1}] = 0. \tag{60.7}$$

La principale caractéristique de l'opérateur simplifié (60.4) est de représenter, dans un cristal idéal, des processus à un phonon, dans lesquels l'énergie de l'exciton libre varie, mais son quasi-impulsion reste constante. Cette approximation convient pour des états à bande excitonique étroite.

D'après la théorie générale des fonctions retardées [407, 408], pour définir les excitations élémentaires dans un système de parti-

cules en interaction, il suffit de calculer les transformées de Fourier des fonctions de Green retardées. Dans le plan complexe des énergies $\widetilde{E}$, les pôles $(\widetilde{E}_l)$ de ces fonctions définissent l'énergie (Re $\widetilde{E}_l$) et l'amortissement (—Im $\widetilde{E}_l$) des excitations élémentaires, ainsi que la dépendance de ces grandeurs en fonction de la température.

Etudions la fonction de Green doublement retardée des opérateurs d'excitations électroniques moléculaires du cristal

$$\langle\langle B_n ;\ B_p^+\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\ \mathrm{Tr}\ \{\rho\ [B_n(t);\ B_p(0)]\}, \qquad (60.7)$$

où

$$B_n(t) = \exp(iHt/\hbar)\ B_n \exp(-iHt/\hbar)$$

est la représentation d'Heisenberg de l'opérateur du système d'hamiltonien

$$H = E_{ex} + H_{vib} + H_{int}.$$

D'après l'équation (E.4) des compléments mathématiques la transformée de Fourier de la fonction de Green (60.7) par rapport au temps est

$$G_{mp}(\widetilde{E}) \equiv \langle\langle B_m ;\ B_p^+\rangle\rangle_E = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\widetilde{\omega}t}\,\langle\langle B_m ;\ B_p\rangle\rangle_t\,dt, \qquad (60.8)$$

où $\widetilde{E} = \hbar\widetilde{\omega}$ ($\widetilde{\omega} = \omega + i\gamma$, $\gamma \to +0$) vérifie l'équation

$$\widetilde{E}\,\langle\langle B_m ;\ B_p^+\rangle\rangle_{\widetilde{E}} = [B_m,\ B_p^+] + \langle\langle [B_m,\ H] ;\ B_p^+\rangle\rangle_{\widetilde{E}}.$$

Compte tenu de la forme explicite de H, on obtient l'équation

$$(\widetilde{E} - \varepsilon)\,G_{mp}(\widetilde{E}) = \delta_{mp} + \sum_{m_1} M_{mm_1} G_{m_1 p}(\widetilde{E}) + \\ + \sum_{s,\,m_1} D_{mm_1}(s)\,\Phi_{m_1 p}(s,\ \widetilde{E}), \qquad (60.9)$$

où

$$\Phi_{mp}(s,\ \widetilde{E}) \equiv \langle\langle B_m \varphi_s ;\ B_p^+\rangle\rangle_{\widetilde{E}}$$

est la transformée de Fourier de la fonction de Green des trois opérateurs $B_m\,\varphi_s$ et B_p^+. Pour établir l'équation définissant cette fonction, on utilise encore (E.4) :

$$(\widetilde{E} - \varepsilon)\,\Phi_{mp}(s, \widetilde{E}) = \sum_{m_1} M_{mm_1}\Phi_{m_1 p}(s,\ \widetilde{E}) + \hbar\Omega_s \Pi_{mp}(s,\ \widetilde{E}) + \\ + \sum_{s,\,m_1} D_{mm_1}(s)\,\langle\langle \varphi_{s_1} B_{m_1}\varphi_s ;\ B_p^+\rangle\rangle_{\widetilde{E}}, \qquad (60.10)$$

où Π_{mp} est une nouvelle fonction de Green des trois opérateurs

$$\Pi_{mp}(s,\ \widetilde{E}) \equiv \langle\langle B_m \pi_s ;\ B_p^+\rangle\rangle_{\widetilde{E}}.$$

En utilisant (E.4) on trouve l'équation donnant $\Pi_{\mathbf{mp}}(s, \tilde{E})$

$$(\tilde{E}-\varepsilon)\,\Pi_{\mathbf{mp}}(s, \tilde{E}) = \sum_{\mathbf{m}_1} M_{\mathbf{mm}_1}\Pi_{\mathbf{m}_1\mathbf{p}}(s, \tilde{E}) + \\ + \sum_{s, \mathbf{m}_1} D_{\mathbf{mm}_1}(s_1)\,\langle\langle \varphi_s \pi_s B_{\mathbf{m}_1};\ B_{\mathbf{p}}^{+}\rangle\rangle_{\tilde{E}} - \\ - \sum_{\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2} D_{\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2}(s)\,\langle\langle B_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{mq}}^{+} B_{\mathbf{m}_2};\ B_{\mathbf{p}}^{+}\rangle\rangle_{\tilde{E}} - \hbar\Omega_s \Phi_{\mathbf{mp}}(s). \quad (60.11)$$

Les équations (60.10) et (60.11) contiennent des fonctions de Green à quatre opérateurs. Utilisant (E.4), on peut obtenir des équations contenant des fonctions de Green d'ordre plus élevé. En continuant ce processus, on obtient un système infini d'équations imbriquées les unes dans les autres. La résolution exacte d'un tel système est impossible. Il convient de le limiter à une étape déterminée. On peut alors exprimer de façon approchée les fonctions d'ordre plus élevé par les fonctions d'ordre moins élevé. Ce caractère approché de la solution est inévitable. Il reflète l'impossibilité de séparer complètement les excitations élémentaires à une particule dans un système constitué d'un nombre énorme de particules en interaction.

Limitons le système considéré en introduisant les simplifications suivantes :

$$\langle\langle \varphi_{s\mathbf{q}} B_{\mathbf{m}} \varphi_s;\ B_{\mathbf{p}}^{+}\rangle\rangle_{\tilde{E}} \approx \delta_{ss_1}(\bar{n}_s + {}^1/_2)\, G_{\mathbf{mp}}(\tilde{E}),$$

$$\langle\langle \varphi_s B_{\mathbf{m}} \pi_s;\ B_{\mathbf{p}}^{+}\rangle\rangle_{\tilde{E}} \approx \frac{1}{2}\delta_{ss_1} G_{\mathbf{mp}}(\tilde{E}),$$

$$\langle\langle B_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{mq}}^{+} B_{\mathbf{m}_2};\ B_{\mathbf{p}}^{+}\rangle\rangle_{\tilde{E}} \approx \delta_{\mathbf{mm}_1}(\bar{N}_e + 1)\, G_{\mathbf{m}_2\mathbf{p}}(\tilde{E}) + \delta_{\mathbf{m}_1\mathbf{m}_2}\bar{N}_e G_{\mathbf{mp}}(\tilde{E}),$$

où

$$\bar{n}_s \equiv \langle b_s^{+} b_s\rangle = [e^{\frac{\hbar\Omega_s}{kT}} - 1]^{-1}; \qquad \bar{N}_e \equiv \langle B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{n}}\rangle = [e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1]^{-1}$$

sont les nombres moyens de phonons et d'excitations électroniques à la température T. Dans notre cas $\varepsilon \gg kT$, c'est pourquoi $\bar{N}_e \approx 0$.

Compte tenu des simplifications ainsi introduites, les équations (60.10) et (60.11) deviennent

$$(\tilde{E}-\varepsilon)\,\Phi_{\mathbf{mp}}(s, \tilde{E}) = \sum_{\mathbf{m}_1} M_{\mathbf{mm}_1}\Phi_{\mathbf{m}_1\mathbf{p}}(s, \tilde{E}) + \\ + \left(n_s + \frac{1}{2}\right) \sum_{\mathbf{m}_1} \mathrm{D}_{\mathbf{mm}_1}(s)\, G_{\mathbf{m}_1\mathbf{p}}(\tilde{E}) + \hbar\Omega_s \Pi_{\mathbf{mp}}(s, \tilde{E}), \quad (60.12)$$

$$(\tilde{E}-\varepsilon)\,\Pi_{\mathbf{mp}}(s, \tilde{E}) = \sum_{\mathbf{m}_1} M_{\mathbf{mm}_1}\Pi_{\mathbf{m}_1\mathbf{p}}(s, \tilde{E}) - \\ - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{m}_1} D_{\mathbf{mm}_1}(s)\, G_{\mathbf{m}_1\mathbf{p}}(\tilde{E}) - \hbar\Omega_s \Phi_{\mathbf{mp}}(s, \tilde{E}). \quad (60.13)$$

En éliminant entre les équations (60.9), (60.12) et (60.13) les fonctions Φ_{mp} et Π_{mp}, nous trouvons la transformée de Fourier $G_{mp}(\tilde{E})$ de la fonction de Green cherchée. Les pôles de $G_{mp}(\tilde{E})$ déterminent les excitations élémentaires du système excitons-phonons en interaction. Bien entendu, ces excitations vont dépendre de la température. Dans les sections suivantes de ce paragraphe, nous étudions des cas particuliers de ces excitations élémentaires.

60.1. Excitations élémentaires spatialement cohérentes. Dans un cristal idéal les éléments matriciels $D_{nm}(s)$ et M_{nm} dépendent seulement de la différence $\mathbf{n} - \mathbf{m}$. C'est pourquoi les états quasi stationnaires des excitations élémentaires à une particule sont caractérisés par des valeurs réelles du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ situées dans la première zone de Brillouin de l'espace $\mathbf{k}$. D'une manière générale, l'énergie de ces excitations élémentaires sera complexe. La partie imaginaire de l'énergie représente l'aspect quasi stationnaire des excitations élémentaires à une particule, dû au fait que l'on ne peut en principe les séparer tout à fait des autres types d'excitations du cristal.

Les transformées de Fourier de la fonction de Green figurant dans les équations (60.9), (60.12) et (60.13) ne dépendent elles aussi que de la différence $\mathbf{n} - \mathbf{m}$. Il est donc commode de prendre la transformée de Fourier de ces équations par rapport à la coordonnée d espace n. Pour réaliser cette transformation, multiplions les équations concernées par $\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{p})]$ et sommons sur $(\mathbf{m} - \mathbf{p})$. Nous obtenons alors le système

$$[\tilde{E} - e(\mathbf{k})]\, G(\mathbf{k}, \tilde{E}) = 1 + \sum_s D(s, \mathbf{k})\, \Phi(s, \mathbf{k}; \tilde{E}),$$

$$[\tilde{E} - e(\mathbf{k})]\, \Phi(s, \mathbf{k}; \tilde{E}) =$$

$$= \left(\bar{n}_s + \frac{1}{2}\right) D(s, \mathbf{k})\, G(\mathbf{k}, \tilde{E}) - \hbar\Omega_s \Pi(s, \mathbf{k}; \tilde{E}), \quad (60.14)$$

$$[\tilde{E} - e(\mathbf{k})]\, \Pi(s, \mathbf{k}; \tilde{E}) = -\frac{1}{2} D(s, \mathbf{k})\, G(\mathbf{k}, \tilde{E}) - \hbar\Omega_s \Pi(s, \mathbf{k}; \tilde{E}),$$

où

$$c(\mathbf{k}) = e + \sum_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} M_{\mathbf{m},\mathbf{n}}$$

est l'énergie des excitons libres;

$$D(s, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} D_{\mathbf{m},\mathbf{n}}(s)$$

est la transformée de Fourier de la matrice d'interaction;

$$G(\mathbf{k}, \widetilde{E}) = \sum_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} G_{\mathbf{mn}}(\widetilde{E}),$$

$$\Phi(s, \mathbf{k}; \widetilde{E}) = \sum_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \Phi_{\mathbf{mn}}(s, \widetilde{E}),$$

$$\Pi(s, \mathbf{k}; \widetilde{E}) = \sum_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} \Pi_{\mathbf{mn}}(s, \widetilde{E}).$$

Eliminons du système (60.14) les fonctions $\Phi(s, \mathbf{k}; \widetilde{E})$ et $\Pi(s, \mathbf{k}; \widetilde{E})$. Nous trouvons une équation définissant $G(\mathbf{k}, \widetilde{E})$

$$[\widetilde{E} - e(\mathbf{k}) - \Xi(\mathbf{k}, \widetilde{E})] G(\mathbf{k}, \widetilde{E}) = 1, \tag{60.15}$$

où

$$\Xi(\mathbf{k}, \widetilde{E}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{s} D^2(s, \mathbf{k}) \left[\frac{\bar{n}_s + 1}{\widetilde{E} - e(\mathbf{k}) - \hbar\Omega_s} + \frac{\bar{n}_s}{\widetilde{E} - e(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_s} \right], \tag{60.16}$$

$$\widetilde{E} = E + i\eta. \tag{60.17}$$

Le petit paramètre positif η caractérise l'auto-amortissement des excitations électroniques, par exemple l'amortissement radiatif dû aux interactions avec le champ électromagnétique du vide, dont nous ne tenons pas compte explicitement ici.

La fonction $\Xi(\mathbf{k}, \widetilde{E})$ est appelée *énergie propre* ou *opérateur de masse des excitons*. Dans notre cas cette fonction représente l'interaction de l'exciton avec toutes les vibrations de réseau du cristal (dans l'approximation monophononique). En général l'opérateur de masse (60.16) est une fonction complexe des variables réelles $\mathbf{k}$ et E, de sorte qu'on peut écrire

$$\Xi(\mathbf{k}, \widetilde{E}) = \Xi_0(\mathbf{k}, E) - i\Gamma(\mathbf{k}, E), \tag{60.18}$$

où

$$\Xi_0(\mathbf{k}, E) = \sum_{s} \frac{D^2(s, \mathbf{k})}{2} \left\{ \frac{(\bar{n}_s + 1)[E - e(\mathbf{k}) - \hbar\Omega_s]}{[E - e(\mathbf{k}) - \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{\bar{n}_s [E - e(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_s]}{[E - e(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} \right\}, \tag{60.19}$$

$$\Gamma(\mathbf{k}, E) = \sum_{s} \frac{D^2(s, \mathbf{k})}{2} \left\{ \frac{\eta(\bar{n}_s + 1)}{[E - e(\mathbf{k}) - \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} + \frac{\eta\bar{n}_s}{[E - e(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} \right\}. \tag{60.20}$$

Les pôles de la fonction $G(\mathbf{k}, E)$ figurant dans l'égalité (60.15) définissent de manière implicite l'énergie des excitations élémentaires conformément à

$$\widetilde{E} = e(\mathbf{k}) + \Xi(\mathbf{k}, \widetilde{E}). \tag{60.21}$$

Ainsi, pour chaque valeur fixée de $\mathbf{k}$, la partie réelle de l'énergie des excitations élémentaires est donnée par

$$E(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}\sum_s D^2(s, \mathbf{k}) + \\ + \sum_s \frac{D^2(s, \mathbf{k})}{2}\left\{\frac{(\bar{n}_s+1)[E(\mathbf{k})-e(\mathbf{k})-\hbar\Omega_s]}{[E(\mathbf{k})-e(\mathbf{k})-\hbar\Omega_s]^2+\eta^2} + \right. \\ \left. + \frac{\bar{n}_s[E(\mathbf{k})-e(\mathbf{k})+\hbar\Omega_s]}{[E(\mathbf{k})-e(\mathbf{k})+\hbar\Omega_s]^2+\eta^2}\right\}. \quad (60.22)$$

Si la fonction $D(s, \mathbf{k})$ ne diffère de zéro que pour quelques valeurs discrètes de Ω_s le spectre des excitations élémentaires sera constitué d'une excitation sans phonons d'énergie $E_0(\mathbf{k})$ et d'excitations satellites à un phonon d'énergies $E_+(\mathbf{k})$ et $E_-(\mathbf{k})$, que l'on peut obtenir en cherchant les solutions de l'équation (60.22). Cette solution peut être obtenue par une méthode graphique.

Lorsque $D(s, \mathbf{k}) < \hbar\Omega_s$, l'équation (60.22) peut être résolue par la méthode des approximations successives. Substituons dans le second membre de (60.22) la valeur $E(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k})$. En première approximation nous trouvons l'énergie de l'état sans phonons

$$E_0(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}\sum_s D^2(s, \mathbf{k})/\hbar\Omega_s.$$

Si les excitons n'entrent en interaction qu'avec une seule branche de vibrations optiques $s = 0$, en ne gardant dans le second membre de (60.22) qu'un seul terme

$$\frac{\bar{n}_0+1}{E(\mathbf{k})-e(\mathbf{k})-\hbar\Omega_0} \quad \text{ou} \quad \frac{\bar{n}_0}{E(\mathbf{k})-e(\mathbf{k})+\hbar\Omega_0},$$

nous trouvons l'énergie des satellites monophononiques:

$$E_+(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}\hbar\Omega_0 + \frac{1}{2}\sqrt{(\hbar\Omega_0)^2 + 2(\bar{n}_0+1)D^2(0, \mathbf{k})},$$

$$E_-(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}\hbar\Omega_0 - \frac{1}{2}\sqrt{(\hbar\Omega_0)^2 + 2\bar{n}_0 D^2(0, \mathbf{k})}.$$

Pour des températures pas trop élevées, ces expressions se simplifient encore:

$$E_+(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_0 + (\bar{n}_0 + 1)D^2(0, \mathbf{k})/2\hbar\Omega_0,$$

$$E_-(\mathbf{k}) = e(\mathbf{k}) - \hbar\Omega_0 - \bar{n}_0 D^2(0, \mathbf{k})/2\hbar\Omega_0.$$

Dans l'approximation de la masse effective de l'exciton libre $e(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*$. D'après (60.22) l'interaction avec les phonons modifie l'énergie des excitons, et par suite la masse effective des excitons. La nouvelle masse effective M^* (dans le domaine des fai-

bles valeurs de k) est donnée par la condition

$$\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2M^*}=\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m^*}-\frac{1}{2}\sum_s D^2(s,\ 0),$$

d'où

$$M^*=m^*\left[1-\frac{m^*}{\hbar}\sum_s D^2(s,\ 0)\right]^{-1}>m^*.$$

60.2. Excitations élémentaires spatialement incohérentes. Lorsque l'on étudie la migration de l'énergie électronique dans un cristal homogène, il faut étudier les états non stationnaires constitués, à l'instant initial, d'une excitation électronique limitée à une petite région du cristal. Dans ce cas, comme dans le cas d'un cristal présentant une impureté ou un défaut du réseau, dans la résolution des équations (60.9), (60.12) et (60.13) il est commode de conserver la représentation par sites.

D'après les travaux de Takeno [409], nous considérerons les grandeurs suivantes figurant dans ces équations

$$G_{\mathbf{mn}}(\tilde{E}),\ \Phi_{\mathbf{mn}}(\tilde{E}),\ \Pi_{\mathbf{mn}}(\tilde{E}),\ D_{\mathbf{mn}}(s),$$
$$L_{\mathbf{mn}}=\varepsilon\delta_{\mathbf{mn}}+M_{\mathbf{mn}},\quad M_{\mathbf{mm}}=0 \qquad (60.23)$$

comme les éléments matriciels d'une matrice carrée de rang N. Le système d'équations étudié devient alors

$$(EI-L)\,G(\tilde{E})=I+\sum_s D(s)\,\Phi(s,\ \tilde{E}),$$
$$(EI-L)\,\Phi(s,\ \tilde{E})=(\bar{n}_s+{}^1/_2)\,D(s)\,G(\tilde{E})-\hbar\Omega_s\Pi(s,\ \tilde{E}),$$
$$(EI-L)\,\Pi(s,\ E)=-{}^1/_2 D(s)\,G(\tilde{E})-\hbar\Omega_s\Pi(s,\ \tilde{E}),$$

où I est la matrice unité.

Eliminons de ce système les matrices Φ et Π. Nous obtenons pour la matrice G une équation écrite symboliquement sous la forme

$$[\tilde{E}I-L-\Xi(\tilde{E})]\,G=I, \qquad (60.24)$$

où la matrice « opérateur de masse » ou « énergie propre » est définie par l'expression

$$\Xi(\tilde{E})=\frac{1}{2}\sum_s D(s)\{(\bar{n}_s+1)\,[(\tilde{E}-\hbar\Omega_s)\,I-L]^{-1}+$$
$$+\bar{n}_s\,[(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)\,I-L]^{-1}\}. \qquad (60.25)$$

Explicitons l'élément matriciel m, n de l'équation (60.24)

$$\sum_{\mathbf{m}_1}[\tilde{E}\delta_{\mathbf{mm}_1}-L_{\mathbf{mm}_1}-\Xi_{\mathbf{mm}_1}(\tilde{E})]\,G_{\mathbf{m}_1\mathbf{n}}(\tilde{E})=\delta_{\mathbf{mn}}. \qquad (60.26)$$

Cette équation montre que les excitations élémentaires à une particule sont des solutions du système homogène correspondant à (60.26). Les équations de ce système peuvent être écrites sous la forme

$$\sum_{\mathbf{n}} [\widetilde{E}\delta_{\mathbf{mn}} - L_{\mathbf{mn}} - \Xi_{\mathbf{mn}}(\widetilde{E})]\, \Psi(\mathbf{n}) = 0, \qquad (60.27)$$

où Ψ est une fonction auxiliaire, caractérisant la répartition de l'excitation suivant les sites du réseau. L'équation (60.27) s'appelle « *équation d'onde effective* » (voir [408]). Elle n'est pas linéaire en $\widetilde{E}$ car l'opérateur de masse (60.25) est une fonction composée de $\widetilde{E}$.

Supposons que nous connaissons les valeurs propres et les fonctions propres de l'équation

$$\sum_{\mathbf{n}} (e_\lambda \delta_{\mathbf{mn}} - L_{\mathbf{mn}})\, \varphi_\lambda(\mathbf{n}) = 0, \qquad (60.28)$$

qui ne tient pas compte des interactions excitations électroniques-phonons. L'opérateur $L_{\mathbf{mn}}$ est hermitique, c'est pourquoi les valeurs propres e_λ sont réelles et les fonctions propres vérifient la condition d'orthonormalité

$$\sum_{\mathbf{n}} \varphi_\lambda(\mathbf{n})\, \varphi^*_{\lambda_1}(\mathbf{n}) = \delta_{\lambda\lambda_1}, \quad \sum_{\lambda} \varphi_\lambda(\mathbf{n})\, \varphi^*_\lambda(\mathbf{m}) = \delta_{\mathbf{nm}}. \qquad (60.29)$$

Maintenant les éléments matriciels de l'opérateur inverse $[EI - L]^{-1}$, figurant dans l'expression (60.25) de l'opérateur de masse, peuvent être écrits sous la forme

$$g_{\mathbf{nm}}(\widetilde{E}) \equiv [\widetilde{E}I - L]^{-1}_{\mathbf{nm}} = \sum_{\lambda} \frac{\varphi_\lambda(\mathbf{n})\, \varphi^*_\lambda(\mathbf{m})}{\widetilde{E} - e_\lambda}, \qquad (60.30)$$

où

$$\widetilde{E} = E + i\eta.$$

Dans un cristal idéal à une bande excitonique $\lambda = \mathbf{k}$, $e_\lambda = e(\mathbf{k})$, $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{kn}}$, c'est pourquoi

$$g_{\mathbf{nm}}(\widetilde{E}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})]}{\widetilde{E} - e(\mathbf{k})}. \qquad (60.30a)$$

Dans l'approximation de la masse effective, pour un cristal isotrope $e(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^*$. Dans ce cas, passant dans (60.30a) de la sommation sur $\mathbf{k}$ à l'intégration, nous obtenons pour $\mathbf{n} \neq \mathbf{m}$

$$g_{\mathbf{nm}}(\widetilde{E}) = -\frac{m^* v}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp\left(i \frac{2m^*\widetilde{E}}{\hbar^2} |\mathbf{n}-\mathbf{m}|\right)}{|\mathbf{n}-\mathbf{m}|}, \qquad (60.30b)$$

où v est le volume de la maille élémentaire du cristal.

Les éléments matriciels de l'opérateur de masse (60.25) peuvent être exprimés par la fonction (60.30)

$$\Xi_{nm}(\tilde{E}) = \frac{1}{2} \sum_{s,\,p,\,l} D_{np}(s) \left[(\bar{n}_s + 1)\, g_{pl}(\tilde{E} - \hbar\Omega_s) + \right.$$

$$\left. + \bar{n}_s g_{pl}(\tilde{E} + \hbar\Omega_s)\right] D_{lm}(s). \quad (60.31)$$

Séparons la partie réelle et la partie imaginaire de (60.31)

$$\Xi_{nm}(\tilde{E}) = \sum\nolimits^{(0)}_{nm}(E) - i\Gamma_{nm}(E). \quad (60.32)$$

Compte tenu de la forme explicite des fonctions (60.30), nous trouvons la partie réelle de l'opérateur de masse

$$\Xi^{(0)}_{nm}(E) = \frac{1}{2} \sum_{s,\,p,\,l} D_{np}(s) \sum_{\lambda} \varphi_\lambda(p)\, \varphi^*_\lambda(l) \left\{ \frac{(\bar{n}_s + 1)[E - e_\lambda - \hbar\Omega_s]}{[E - e_\lambda - \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{\bar{n}_s [E - e_\lambda + \hbar\Omega_s]}{[E - e_\lambda + \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} \right\} D_{lm}(s). \quad (60.33)$$

La partie imaginaire de l'opérateur de masse (60.32) a pour valeur

$$\Gamma_{nm}(E) = \frac{1}{2} \sum_{s,\,p,\,l} D_{np}(s) \sum_{\lambda} \varphi_\lambda(p)\, \varphi^*_\lambda(l) \left\{ \frac{\eta(\bar{n}_s + 1)}{[E - e_\lambda - \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{\bar{n}_s \eta}{[E - e_\lambda + \hbar\Omega_s]^2 + \eta^2} \right\} D_{lm}(s). \quad (60.34)$$

La solution de l'équation (60.24) pour la transformée de Fourier de la fonction de Green

$$G(\tilde{E}) = [\tilde{E}I - L - \Xi(\tilde{E})]^{-1}$$

peut s'écrire sous la forme de l'équation de Dyson

$$G(\tilde{E}) = [EI - L]^{-1} + [EI - L]^{-1}\, \Xi(\tilde{E})\, G(\tilde{E}) \quad (60.35)$$

En utilisant les fonctions (60.30), les éléments matriciels de cette équation s'écrivent

$$G_{nm}(\tilde{E}) = g_{nm}(\tilde{E}) + \sum_{p,\,l} g_{np}(\tilde{E})\, \Xi_{pl}(\tilde{E})\, G_{lm}(\tilde{E}). \quad (60.36)$$

Appliquons les expressions générales trouvées ci-dessus aux cristaux à bandes énergétiques étroites. Dans ce cas les éléments matriciels (60.23) vérifient l'inégalité

$$L_{nn} \equiv e_n \gg |L_{mn}| = |M_{mn}|. \quad (60.37)$$

Par conséquent, dans le système (60.27) on peut négliger les éléments matriciels non diagonaux. Le système d'équations considéré se trans-

forme en un système d'équations indépendantes

$$[\widetilde{E} - e_n - \Xi_{nn}(\widetilde{E})]\,\Psi(n) = 0.$$

Les valeurs de l'énergie complexe des excitations élémentaires sont donc définies par l'équation

$$\widetilde{E} = e_n + \Xi_{nn}(\widetilde{E}). \tag{60.38}$$

La résolution de cette équation est possible lorsqu'on connaît les fonctions $D_{nm}(s)$, $\varphi_\lambda(n)$ et les fréquences propres Ω_s et e_λ. Supposons que l'excitation électronique interagisse seulement avec la vibration locale au voisinage du nœud $n = 0$. Alors

$$D_{nm}(s) = D(s)\,\delta_{n0}\delta_{m0}. \tag{60.39}$$

Dans ce cas le seul élément matriciel non nul de l'opérateur de masse (60.31) sera

$$\Xi_{00}(\widetilde{E}) = \frac{1}{2}\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\widetilde{E}), \tag{60.40}$$

où

$$\zeta_s(E) \equiv (\bar{n}_s + 1)\,g_{00}(E - \hbar\Omega_s) + \bar{n}_s g_{00}(E + \hbar\Omega_s). \tag{60.41}$$

Compte tenu de (60.40), l'équation de Dyson (60.36) devient

$$G_{nm}(\widetilde{E}) = g_{nm}(\widetilde{E}) + \frac{1}{2}\,g_{n0}(\widetilde{E})\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\widetilde{E})\,G_{0m}(\widetilde{E}). \tag{60.42}$$

Posons dans cette équation $n = 0$. Nous obtenons

$$G_{0m}(\widetilde{E}) = g_{0m}(\widetilde{E}) + \frac{1}{2}\,g_{00}(\widetilde{E})\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\widetilde{E})\,G_{0m}(\widetilde{E}),$$

d'où il résulte

$$G_{0m}(\widetilde{E}) = g_{0m}(\widetilde{E})\,\Lambda^{-1}(\widetilde{E}), \tag{60.43}$$

avec

$$\Lambda(\widetilde{E}) \equiv 1 - \frac{1}{2}\,g_{00}(\widetilde{E})\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\widetilde{E}). \tag{60.44}$$

Substituons (60.43) dans le second membre de l'équation (60.42). Nous trouvons la valeur de la fonction de Green

$$G_{nm}(\widetilde{E}) = g_{nm}(\widetilde{E}) + \frac{1}{2}\,\Lambda^{-1}(\widetilde{E})\,g_{n0}(\widetilde{E})\,g_{0m}(\widetilde{E})\sum_s D^2(s)\,\zeta_s(\widetilde{E}). \tag{60.45}$$

Par conséquent les pôles de la fonction de Green (60.45), qui caractérisent les excitations élémentaires excitoniques en interaction avec

les vibrations locales, sont donnés par l'équation

$$\Lambda(\tilde{E}) = 0. \tag{60.46}$$

Pour résoudre cette équation il faut connaître l'expression des fonctions $D(s)$ et $g_{00}(E)$. Différents cas particuliers ont été considérés par Takeno [405, 409].

Dans un cristal idéal, les solutions de (60.28) sont des états excitoniques d'énergie $\varepsilon_\lambda(\mathbf{k})$ et de fonctions d'onde $\frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{kn}}$. Si l'on se limite à une seule bande excitonique $\varepsilon_0(\mathbf{k})$, d'après (60.30) la fonction

$$g_{00}(\tilde{E}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{E} - \varepsilon_0(\mathbf{k})]^{-1}.$$

Dans cette approximation l'équation (60.46) devient

$$1 - \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} [\tilde{E} - \varepsilon_0(\mathbf{k})]^{-1} \sum_s D^2(s) \left\{ \frac{\bar{n}_s + 1}{\tilde{E} - \varepsilon_0(\mathbf{k}) - \hbar\Omega_s} + \right.$$

$$\left. + \frac{\bar{n}_s}{\tilde{E} - \varepsilon_0(\mathbf{k}) + \hbar\Omega_s} \right\} = 0.$$

§ 61. Mouvement des excitons triplets dans les cristaux moléculaires

La première preuve de l'existence d'un transfert non radiatif de l'excitation en triplet dans des systèmes condensés fut apportée par Térénine et Ermolaïev [410] en 1952. Depuis de nombreux travaux sont venus justifier ce résultat. La mobilité des états triplets est attestée par de nombreux phénomènes. En particulier le phénomène de fluorescence retardée dans les cristaux organiques fut expliqué par Hochstrasser, Avakian et autres [411 à 413] comme la transformation à la suite d'une collision d'une paire d'excitons triplets en un exciton singulet. Cette « annihilation » triplet-triplet est largement utilisée pour étudier les propriétés des excitons triplets [413].

Les processus d'annihilation triplet-triplet sont généralement décrits par l'équation phénoménologique

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\gamma \rho^2(\mathbf{r}, t), \tag{61.1}$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ est la densité d'excitons au point $\mathbf{r}$ et à l'instant t. Le paramètre γ est déterminé par deux types de processus: 1) par la migration des excitons triplets l'un vers l'autre et 2) par une collision entraînant leur transformation en exciton singulet.

Sur neuf collisions possibles de deux excitons triplets, une seule conduit à la formation d'un état singulet, puisque l'addition de deux

états triplets donne un état singulet, trois états triplets et cinq états quintuplets.

Le déplacement des excitations électroniques dans le cristal est conditionné par les éléments matriciels M_{nm} d'échange d'excitation entre les molécules n et m. Cet échange d'excitation conduit à la formation de bandes excitoniques d'énergie $e(\mathbf{k}) = \sum_{n-m} M_{nm} \exp[i\mathbf{k}(n-m)]$. Par suite les excitations élémentaires, groupées par paquets d'ondes, se déplacent dans le cristal avec la vitesse de groupe

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} e(\mathbf{k}). \tag{61.2}$$

Ce mouvement est cohérent. Dans un modèle unidimensionnel $M_{nm} = M(\delta_{n,n+a} + \delta_{n,n-a})$, $n = na$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$) et $e(\mathbf{k}) = 2M \cos(\mathbf{ka})$. Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde $v = 2Ma^2\mathbf{k}/\hbar$. Par conséquent la vitesse moyenne des excitons peut être prise égale à

$$v \approx 2Ma/\hbar. \tag{61.2a}$$

L'interaction de l'excitation électronique avec les vibrations de réseau conduit à deux effets: a) la diminution de la valeur des éléments matriciels M_{nm} — l'exciton « s'alourdit »; b) il se produit une diffusion (élastique ou inélastique avec perte d'énergie) des excitons sur les phonons. Dans ce cas le mouvement de l'exciton reste cohérent seulement entre deux collisions successives avec les phonons. Le libre parcours moyen de l'exciton est déterminé par le rapport des éléments matriciels d'échange d'excitation M_{nm} à l'énergie d'interaction des excitons et des phonons. Si ce rapport est très petit, le libre parcours moyen des excitons devient comparable à la distance intermoléculaire. Le mouvement de l'excitation devient totalement incohérent et se présente sous la forme de « sauts » d'une molécule à l'autre. On parle alors de *mécanisme saltatoire de transfert d'excitation*. Le premier modèle de mouvement cohérent à été développé par Merrifield [414] et un modèle de transfert incohérent par Trlifaj [404] et d'autres auteurs [385, 398].

Dans le cas des excitons triplets, les éléments matriciels d'échange d'excitation sont dus aux échanges d'électrons entre molécules, cette excitation décroissant exponentiellement avec la distance entre les molécules. Pour les plus proches voisins, l'ordre de grandeur de ces éléments est de 5 à 10 cm^{-1}. C'est pourquoi, si la température n'est pas très basse, le transfert saltatoire des excitons est plus probable. Pour un modèle continu, ce mouvement saltatoire de la probabilité d'excitation est décrit par l'équation de la diffusion, qui s'écrit pour un mouvement linéaire

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} \tag{61.3}$$

Dans la théorie phénoménologique, le coefficient de diffusion D relie le flux d'excitons au gradient de leur concentration. Dans un cristal isotrope on peut écrire

$$D = \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{n}} w_{0\mathbf{n}} \mathbf{n}^2, \tag{61.4}$$

où $w_{0\mathbf{n}}$ est la probabilité par unité de temps du transfert d'excitation de la molécule 0 à la molécule n. Dans des cristaux anisotropes, cette probabilité dépend notablement de la direction. Par exemple, dans l'étude d'Avakian et coll. [412], on montre que, dans le cristal d'anthracène, le mouvement des excitons se produit essentiellement dans le plan **ab**. Le coefficient de diffusion mesuré à la température ordinaire est égal à $6{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s. Dans ces conditions l'excitation sur une molécule donnée se maintient pendant $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ s. Sachant que la durée de vie de l'exciton triplet est $\tau_0 \approx 10^{-2}$ s, pour de faibles concentrations des excitons, la longueur de diffusion sera égale à $l = \sqrt{2D\tau_0} \approx 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm. D'après les résultats expérimentaux [398], les éléments matriciels de transfert d'excitation entre molécules voisines d'anthracène se trouvant dans le plan **ab** sont égaux à $\sim 2{,}1$ cm^{-1}. Par conséquent pour $a = 8{,}56$ Å, conformément à (61.2a la valeur de la vitesse pour un mouvement cohérent des excitons triplets serait $v_c \approx 3{,}4 \cdot 10^4$ cm/s. La vitesse moyenne de ces particules pour un mouvement diffusionnel serait $v_d = \frac{l}{\tau_0} \approx 3{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm/s.

61.1. Théorie des interactions des phonons et du mouvement des excitons triplets. La théorie du mouvement des excitons triplets dans des cristaux à bandes énergétiques étroites a été développée dans de nombreux travaux : Trlifaj [404], Takeno [405], Haken et Reineker [406], Avakian et coll. [398, 412].

Lorsque l'on tient compte des interactions excitons-phonons, le déplacement de l'excitation électronique dans le cristal correspond aux nouveaux éléments matriciels

$$\mathcal{M}_{\mathbf{nm}}(\tilde{E}) = M_{\mathbf{nm}} + \Xi_{\mathbf{nm}}(\tilde{E}), \tag{61.5}$$

où $M_{\mathbf{nm}}$ sont les éléments matriciels de transfert de l'excitation dans un réseau rigide. Ces éléments déterminent la bande énergétique

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}-\mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})] \tag{61.6}$$

des excitons libres ; $\Xi(\tilde{E})$ sont les éléments matriciels de l'opérateur de masse (60.31). D'une manière générale l'opérateur de masse est complexe et dépend de l'énergie de l'excitation élémentaire ainsi que de la température du cristal.

Pour expliquer les caractéristiques essentielles des éléments de matrice (61.5), étudions l'approximation introduite par Takeno

[405] d'après laquelle les éléments matriciels $D_{nm}(s)$, caractérisant l'interaction exciton-phonon, s'écrivent sous la forme

$$D_{nm}(s) = \alpha_s M_{nm}/\sqrt{N}, \tag{61.7}$$

où α_s sont des coefficients déterminant la contribution à l'interaction de la branche de vibration normale s. Sachant que dans un cristal idéal la fonction de distribution des excitons libres est

$$g_{nm}(E) = \frac{1}{N}\sum_{k}\frac{\exp[ik(n-m)]}{E-e(k)},$$

et utilisant l'égalité (61.6) et l'expression (61.7) nous obtenons

$$\sum_{p,l} D_{np}(s)\, g_{pl}(E)\, D_{lm}(s) = \frac{\alpha_s^2}{N^2}\sum_{k}\frac{e^2(k)\exp[ik(n-m)]}{E-e(k)} = \\ = \frac{\alpha_s^2}{N}[E^2 g_{nm}(E) - E\delta_{nm} - M_{nm}]. \tag{61.8}$$

A l'aide de l'égalité (61.8), nous pouvons transformer (60.31), qui devient

$$\Xi(\tilde{E}) = -wM_{nm} + \frac{1}{2N}\sum_{s}\alpha_s^2 \times$$

$$\times[(\bar{n}_s+1)(\tilde{E}-\hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(\tilde{E}-\hbar\Omega_s) + \bar{n}_s(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)] -$$

$$-\frac{1}{2N}\delta_{nm}\sum_{s}\alpha_s^2[(2\bar{n}_s+1)\tilde{E}-\hbar\Omega_s], \tag{61 9}$$

où

$$w = \frac{1}{2N}\sum_{s}\alpha_s^2(2\bar{n}_s+1). \tag{61.10}$$

Les éléments matriciels (61.5) du transfert d'excitation entre les molécules n et m, compte tenu de l'interaction avec les vibrations de réseau, deviennent alors

$$\mathcal{M}_{nm}(\tilde{E}) = (1-w)M_{nm} + \frac{1}{2N}\sum_{s}\alpha_s^2 \times |$$

$$\times[(\bar{n}_s+1)(E-\hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(\tilde{E}-\hbar\Omega_s) + \bar{n}_s(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)^2 g_{nm}(E+\hbar\Omega_s)|,$$

$$n \neq m, \qquad \tilde{E} = E + i\eta. \tag{61.11}$$

Dans les cristaux centrosymétriques, pour de faibles valeurs de η, la partie imaginaire de $\mathcal{M}_{nm}(\tilde{E})$ est

$$\operatorname{Im}\mathcal{M}_{nm}(\tilde{E}) = -\frac{\eta}{2N^2}\sum_s \alpha_s^2\Big\{(\bar{n}_s+1)(\tilde{E}-\hbar\Omega_s)^2\sum_k^{(1/2)}\frac{\cos[k(n-m)]}{[E-e(k)-\hbar\Omega_s]^2+\eta^2}+$$
$$+\bar{n}_s(\tilde{E}+\hbar\Omega_s)^2\sum_k^{(1/2)}\frac{\cos[k(n-m)]}{[E-e(k)+\hbar\Omega_s]^2-\eta^2}\Big\}; \qquad (61.12)$$

ici la sommation sur k s'étend seulement à la moitié de la zone de Brillouin (par exemple pour $k_z \geqslant 0$).

L'interaction des excitons et des phonons conduit donc à l'apparition d'un terme imaginaire dans les éléments matriciels M_{nm} et à la diminution de leur module. Ces variations augmentent avec la température.

Pour étudier le déplacement de l'excitation électronique du cristal introduisons la matrice densité

$$\rho(t) = \sum_{n,\,m}\rho_{nm}(t)\,B_n^+B_m.$$

Ses éléments matriciels sont définis par l'égalité

$$\rho_{nm}(t) = \operatorname{Tr}\{\rho(t)\,B_n^+B_m\}. \qquad (61.13)$$

La moyenne est prise sur le même ensemble canonique que celui qui a été utilisé pour définir la fonction de Green (60.7). L'élément diagonal $\rho_{nn}(t)$ caractérise la variation au cours du temps de la probabilité de présence de l'excitation sur la molécule n.

Pour une énergie E donnée de l'excitation élémentaire, l'opérateur correspondant à l'« équation d'onde effective » (60.27) s'écrit sous forme matricielle

$$H_{nm} - i\Gamma_{nm} \qquad (61.14)$$

où $H_{nm} \equiv L_{nm} + \operatorname{Re}\Xi_{nm}(\tilde{E})$, $\Gamma_{nm} \equiv -\operatorname{Im}\Xi_{nm}(\tilde{E})$. La partie imaginaire Γ_{nm} tient compte des processus dissipatifs dus aux interactions entre l'excitation électronique et les vibrations de réseau. Conformément à (61.14), les éléments (61.13) de la matrice densité doivent vérifier l'équation de Liouville généralisée

$$i\hbar\frac{\partial\rho_{nm}(t)}{\partial t} = (H\rho-\rho H)_{nm} - i\Gamma_{nm}(1-\delta_{nm})\rho_{nm} - i\Gamma_{nn}\rho_{nm}\delta_{nm}. \qquad (61.15)$$

Etudions cette équation pour un cristal unidimensionnel, en ne tenant compte que des interactions entre plus proches voisins.

Posons

$$H_{nm} = M(\delta_{n,\,n+a} + \delta_{n,\,n-a}),$$
$$\Gamma_{nn} = \gamma, \quad \Gamma_{nm} = \Gamma(\delta_{n,\,n+a} + \delta_{n,\,n-a}). \tag{61.16}$$

Le paramètre γ représente la perte d'excitation du cristal résultant de l'émission et d'autres processus; d'habitude on a $\gamma \ll \Gamma$. C'est pourquoi, si l'on s'intéresse aux temps inférieurs à la durée de vie d'excitation $1/\gamma$, on peut poser $\gamma \approx 0$. Dans ces conditions, si l'on ne garde que les éléments matriciels ρ_{nm} relatifs à deux molécules voisines, on obtient le système

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t} = M(\rho_{n-a,\,n} - \rho_{n,\,n+a} + \rho_{n+a,\,n} - \rho_{n,\,n+a}) -$$
$$- i\Gamma(\rho_{n-a,\,n} + \rho_{n,\,n-a} + \rho_{n+a,\,n} - \rho_{n,\,n+a}),$$
$$i\hbar \frac{\partial \rho_{n-a,\,n}}{\partial t} = M(\rho_{nn} - \rho_{n-a,\,n-a}) - i\Gamma\rho_{n-a,\,n}, \tag{61.17}$$
$$i\hbar \frac{\partial \rho_{n,\,n-a}}{\partial t} = M(\rho_{n-a,\,n-a} - \rho_{nn}) - i\Gamma\rho_{n,\,n-a},$$
$$i\hbar \frac{\partial \rho_{n+a,\,n}}{\partial t} = M(\rho_{nn} - \rho_{n+a,\,n+a}) - i\Gamma\rho_{n+a,\,n},$$
$$i\hbar \frac{\partial \rho_{n,\,n+a}}{\partial t} = M(\rho_{n+a,\,n+a} - \rho_{nn}) - i\Gamma\rho_{n,\,n+a}.$$

Eliminons de ce système les éléments non diagonaux de la matrice densité

$$\frac{\partial^2 \rho_{nn}}{\partial t^2} = \frac{2M^2}{\hbar^2}(\rho_{n+a,\,n+a} + \rho_{n-a,\,n-a} - 2\rho_{nn}) - \frac{\Gamma}{\hbar}\frac{\partial \rho_{nn}}{\partial t}. \tag{61.18}$$

Lorsque $\rho_{nn}(t)$ varie de façon monotone dans l'espace, on peut passer au modèle continu, en posant $\rho_{nn}(t) = \rho(x, t)$. L'équation (61.18) devient alors

$$\frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial t^2} = \frac{2M^2a^2}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\Gamma}{\hbar}\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t}, \quad \gamma \ll \Gamma. \tag{61.19}$$

Lorsque la condition $M \gg \Gamma$ est réalisée, c'est-à-dire quand le rôle des processus dissipatifs est faible, la solution de (61.19) est une onde plane

$$\rho(x, t) = \rho_0 \exp[i(x - vt)],$$

où $v = Ma\sqrt{2}/\hbar$. Dans le cas inverse $\Gamma \gg M$, et dans l'équation (61.19), on peut négliger la dérivée seconde de ρ par rapport au temps. Par conséquent quand $\Gamma \gg M$, l'équation (61.19) se réduit à l'équation de la diffusion, avec un coefficient de diffusion

$$D = \frac{2M^2a^2}{\hbar\Gamma}. \tag{61.20}$$

Pour évaluer grossièrement les caractéristiques du transfert de l'excitation, on peut introduire la « durée de libre parcours » $\tau = \hbar/\Gamma$, la vitesse du mouvement $2M/\Gamma$ et le « libre parcours moyen » de l'excitation $\Lambda = 2Ma/\Gamma$.

Le paramètre Γ est proportionnel à l'énergie d'interaction exciton-phonon. Il augmente avec la température. Inversement l'élément matriciel M diminue lorsque la température augmente. Pour une liaison exciton-phonon faible à basse température $M \gg \Gamma$ et $\Lambda = 2Ma/\Gamma \gg a$. C'est pourquoi le mouvement de l'excitation électronique dans le cristal est cohérent. Pour des températures élevées et pour une liaison exciton-phonon forte $M \ll \Gamma$ et $\Lambda \ll a$. Dans ce cas le mouvement est incohérent, et il est décrit par l'équation de la diffusion.

Tableau 20

Variation du « libre parcours moyen » en fonction de la température, pour des excitons triplets dans un cristal d'anthracène [415]

T, K	D_{aa}, 10^{-4} cm²/s	Δ, cm^{-1}	Γ, cm^{-1}	Λ/a
118	4,0	18	7	0,32
160	2,5	18	14	0,056
298	1,5	17	26	0,012
371	1,6	19	31	0,008

Dans le tableau 20 figurent les valeurs des coefficients de diffusion D_{aa} (mesurées dans [415]) pour des excitons triplets dans l'anthracène, le long de la direction **a**. On y a aussi indiqué les valeurs de l'éclatement de Davydov Δ de la bande excitonique pour quatre températures, ainsi que les valeurs des paramètres Γ et $\Lambda = 2Ma/\Gamma$ calculés d'après la formule (61.20) pour $M = \Delta/8$ et $a = 8{,}56$ Å. On voit sur ce tableau que pour des températures supérieures à 120 K, le mouvement des excitons triplets est incohérent et on peut le décrire parfaitement par l'équation de la diffusion.

A 4 K, $M = 2{,}8$ cm^{-1} et le paramètre Γ diminue jusqu'à 1 cm^{-1}. Dans ce cas $\Lambda = 5{,}6\,a$. Le mouvement des excitons ne peut donc pas être décrit par l'équation de la diffusion.

CHAPITRE XIII

TRANSITIONS OPTIQUES DANS DES CRISTAUX MAGNÉTIQUES ORDONNÉS

§ 62. Transitions dipolaires magnétiques et dipolaires électriques dans les antiferromagnétiques

Des diélectriques contenant des ions du groupe du fer (avec une sous-couche $3d$ incomplète), ou des ions du groupe des terres rares (avec une sous-couche $4f$ incomplète) constituent, pour des températures inférieures à une température donnée, des cristaux magnétiques ordonnés. Cette température est appelée *température de Curie* (T_C), si l'état magnétique ordonné correspondant est ferromagnétique, et *température de Néel* (T_N) pour un état ordonné antiferromagnétique.

L'interaction de la lumière avec ces cristaux magnétiques ordonnés présente toute une série de particularités, liées aussi bien à la structure électronique des ions magnétiques qu'aux propriétés collectives des états excités dues à l'ordre magnétique. Dans ce qui suit nous étudierons des diélectriques antiferromagnétiques contenant des ions du groupe du fer.

Comme dans le cas des cristaux moléculaires, les excitations collectives des antiferromagnétiques peuvent être associées à des excitations des différents ions. Etudions d'abord ce type d'excitations. Les ions des atomes du groupe du fer, divalents ou trivalents, présentent un moment magnétique (spin). Les états excités d'énergie la plus basse correspondent dans le cristal à des réorientations des spins ioniques. Ces excitations s'appellent *ondes de spin* (voir chap. IV).

Les excitations correspondant au domaine optique du spectre sont dues à une variation du mouvement orbital des électrons de la sous-couche $3d$ (des ions paramagnétiques) avec ou sans variation du spin électronique. L'analogie des spectres d'absorption obtenus pour des cristaux contenant une seule espèce d'ions paramagnétiques et plusieurs espèces d'ions non magnétiques (ligands) vient justifier cette assertion.

Les ions divalents des atomes de Ni, Co, Fe, Mn possèdent respectivement 8, 7, 6, 5 électrons sur l'orbitale $3d$, au lieu de 10. Les électrons $3d$ sont généralement situés à l'intérieur des atomes, de telle sorte que leurs fonctions d'onde radiales ne présentent pas de

nœuds. Cet « effet d'écran » dû aux électrons externes conduit à un faible recouvrement des orbitales $3d$ correspondant à deux ions voisins. Comme le recouvrement des fonctions d'onde de deux ions voisins est faible, les excitations collectives correspondantes, apparaissant dans le spectre optique, peuvent être décrites convenablement par l'approximation de Heitler-London déjà utilisée pour les cristaux moléculaires. Les excitations collectives des diélectriques antiferromagnétiques ont été étudiées par Loudon [416], Petrov, Gaididey, Loktev, Kharkyanen [417 à 422] et autres sur la base d'une représentation excitonique.

Il ne faut pas oublier que les états excités des ions paramagnétiques, à l'origine des spectres, sont dus à des transitions quantiques entre états $3d$ de même parité. Souvent, ces transitions s'accompagnent d'une variation du spin. Par exemple toutes les transitions dans l'orbitale $3d$ de l'ion Mn^{2+} nécessitent une variation du spin électronique. A l'approximation zéro de la théorie, lorsque l'on ne tient pas compte de l'interaction spin-orbite, les transitions sous l'action de la lumière entre états de différente multiplicité sont interdites. Par ailleurs les transitions entre états de même parité sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique.

Les transitions avec variation du spin sont observées en raison des interactions spin-orbite faibles apparaissant dans le champ cristallin moyen créé par les cations entourant l'ion paramagnétique. L'énergie de cette interaction est beaucoup plus faible que l'énergie coulombienne interne de l'ion, c'est pourquoi les raies fines d'absorption, correspondant à des transitions monoélectroniques avec variation du spin, sont très faibles. L'absorption de base est due à des transitions à deux particules, c'est-à-dire faisant intervenir, en même temps que l'excitation électronique, les excitations de spins ou *magnons*. La formation de ces excitations à deux particules se manifeste par la présence de larges bandes d'absorption.

Dans ce paragraphe nous étudierons seulement les transitions à une particule. Le champ cristallin moyen a une symétrie très inférieure à celle de l'ion paramagnétique. Par conséquent les états dégénérés de l'ion présentent dans le cristal un éclatement de Bethe. La théorie de ce phénomène (pour les cristaux à base de Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}) a été établie par Ballhausen [423] et Griffith [424].

Le problème de la levée de l'interdiction due à la parité a été étudié par Van Fleck [425], Petrov et Kharkyanen [426]. Cette interdiction peut être levée par le mélange au sein de l'ion d'états de parités différentes. Ce mélange peut être réalisé soit par la partie du champ cristallin ne présentant pas de centre de symétrie, soit par une vibration asymétrique du réseau, déplaçant l'ion concerné du centre de symétrie. Dans le deuxième cas, l'intensité d'absorption doit dépendre de la température.

L'étude théorique des spectres optiques de cristaux magnétiques ordonnés est effectuée habituellement en deux étapes. D'abord il convient de rechercher les fonctions d'onde et le spectre des états excités de l'ion paramagnétique placé dans le champ complexe des ligands. Dans ce qui suit nous supposerons que cette étape est déjà franchie. Soient $\varphi_n^{(0)}$ la fonction de l'état fondamental; φ_n^f, ε_f la fonction et l'énergie de l'état excité f de l'ion n du cristal.

La deuxième étape consiste à étudier l'interaction de ces ions avec les ondes électromagnétiques. Nous supposerons pour simplifier que les ions sont rigidement fixés à leur position d'équilibre. Soient

$$\mathbf{A} = \mathbf{e}A \exp[i(\mathbf{Qr} - \omega t)] + \text{c.h.} \tag{62.1}$$

le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique (e est le vecteur unitaire de polarisation) et

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \frac{eA}{mc} \sum_{n,j} \{-(\mathbf{e}\hat{\mathbf{p}}_{nj}) + i\hbar \mathbf{s}_{nj}[\mathbf{Qe}]\} \exp[i(\mathbf{Qr}_{nj} - \omega t)] + \text{c.h.} \tag{62.2}$$

l'opérateur de l'interaction considérée (voir [5], § 95). Ici $\mathbf{r}_{nj}$, $\hat{\mathbf{p}}_{nj}$ et $\mathbf{s}_{nj}$ sont les opérateurs de la coordonnée, de l'impulsion et du spin de l'électron j du n-ième ion. Par analogie avec le § 44, nous avons introduit le paramètre $n \equiv (\mathbf{n}, \alpha)$ pour indiquer la position de l'ion magnétique dans le réseau cristallin. Le vecteur $\mathbf{n}$ indique la position de la maille élémentaire, le vecteur $\boldsymbol{\rho}_\alpha$ caractérise la position de l'ion dans la maille. Plus bas nous utiliserons la notation simplifiée $\mathbf{n}\alpha \equiv \mathbf{n} + \boldsymbol{\rho}_\alpha$.

Si a est la constante du réseau, pour $Qa \ll 1$. l'opérateur (62.2) devient

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \mathscr{H}_{\text{int}}^{(e)} + \mathscr{H}_{\text{int}}^{(m)}, \tag{62.3}$$

où

$$\mathscr{H}_{\text{int}}^{(e)} = \sum_n (\mathbf{EP}_n) e^{-i\omega t} + \text{c.h.}, \tag{62.4}$$

$$\mathbf{P}_n \equiv -\frac{ie}{m\omega} \sum_j{}' \hat{\mathbf{p}}_{nj},$$

$$\mathscr{H}_{\text{int}}^{(m)} = \mu_B \sum_{n,j} (\mathbf{l}_{nj} + 2\mathbf{s}_{nj}) \mathbf{H} e^{-i\omega t} + \text{c.h.}, \tag{62.5}$$

où $\mathbf{l}_{nj}$ et $\mathbf{s}_{nj}$ sont les opérateurs du moment orbital et du spin du j-ième électron au n-ième ion,

$$\mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \mathbf{e}A, \quad \mathbf{H} = iA[\mathbf{Qe}] \tag{62.6}$$

sont les champs électrique et magnétique; $\mu_B = e\hbar/2mc$ est le magnéton de Bohr.

Exprimons les opérateurs $\mathscr{H}_{\text{int}}^{(e)}$ (62.4) et $\mathscr{H}_{\text{int}}^{(m)}$ (62.5) en seconde quantification. Les fonctions de base $\varphi_n^{(0)}$ et φ_n^f ont été définies

plus haut, et nous supposerons que le nombre d'excitations élémentaires dans le cristal est petit. On a

$$\mathcal{H}_{\text{int}}^{(e)} = -\sum_{n,\,f} \frac{e_f}{\hbar\omega} (\mathbf{d}_n(f)\,\mathbf{E})\, B_n^+(f)\, e^{-i\omega t} + \text{c.h.}, \tag{62.7}$$

$$\mathcal{H}_{\text{int}}^{(m)} = \sum_{n,\,f} \mu_B \mathbf{H} (\mathbf{L}_n(f) + 2\mathbf{S}_n(f))\, B_n^+(f)\, e^{-i\omega t} + \text{c.h.}, \tag{62.8}$$

où $B_n^+(f)$ et $B_n(f)$ sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'excitation f sur l'ion n. Ces opérateurs vérifient les relations de commutation

$$[B_n(f),\ B_m^+(f')] = \delta_{nm}\delta_{ff'};$$

$$\mathbf{d}_n(f) = \frac{ie\hbar}{me_f} \left\langle \varphi_n^f \middle| \sum_j \mathbf{p}_{nj} \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle = \left\langle \varphi_n^f \middle| \sum_j \mathbf{r}_{nj} \middle| \varphi_n^{(0)} \right\rangle \tag{62.9}$$

est l'opérateur de transition dipolaire électrique dans l'état excité f;

$$\mathbf{L}_n(f) = \langle \varphi_n^f | \sum_j \hat{\mathbf{l}}_{nj} | \varphi_n^{(0)} \rangle, \quad \mathbf{S}_n(f) = \langle \varphi_n^f | \sum_j \mathbf{s}_{nj} | \varphi_n^{(0)} \rangle \tag{62.10}$$

sont les résultantes des moments orbital et de spin de l'ion.

L'opérateur (62.7) correspond aux transitions dipolaires électriques et (62.8) aux transitions dipolaires magnétiques du cristal. D'après la théorie générale de l'interaction de la lumière avec les cristaux (voir § 46), l'absorption de lumière par les excitons est caractérisée par la partie imaginaire du tenseur de permittivité. Cette grandeur s'exprime à son tour en fonction de la partie imaginaire de la transformée de Fourier

$$\langle\langle B_n(t);\ B_n^+(0)\rangle\rangle_{\omega\mathbf{Q}} \tag{62.11}$$

par rapport à l'espace et au temps de la fonction de Green retardée des opérateurs excitoniques. L'opérateur

$$B_n(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} B_n e^{-i\mathcal{H}t/\hbar},$$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien total du cristal. Les pôles de la fonction (62.11) dans le plan complexe $\tilde{\omega}$ définissent les fréquences et l'amortissement des excitations élémentaires à une particule, de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$.

Si l'on ne s'intéresse pas aux interactions avec les vibrations de réseau, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ contient seulement les états électroniques des ions paramagnétiques placés dans le champ cristallin moyen, ainsi que les interactions de ces ions entre eux. Dans ce cas les excitations électroniques élémentaires du cristal peuvent être obtenues directement par diagonalisation de l'opérateur $\mathcal{H}$. Passons à l'étude de cet opérateur.

Supposons que le cristal soit placé dans un champ magnétique constant $\mathbf{H}_0$. Dans l'état fondamental le spin de l'ion paramagnéti-

que est s, et dans l'état excité $s-1$. L'opérateur énergie des excitations élémentaires du cristal (lorsque celles-ci ne sont pas trop nombreuses) est

$$\Delta\mathcal{H} = \sum_{n\alpha,\, f} (e^f_\alpha + D^f_\alpha)\, B^+_{n\alpha}(f)\, B_{n\alpha}(f) + \\ + \sum'_{n\alpha,\, m\beta} \sum_{f,\, g} M_{n\alpha,\, m\beta}(f,\, g)\, B^+_{n\alpha}(f)\, B_{m\beta}(g), \quad (62.12)$$

où

$$e^f_\alpha = e_f - \mu_B [(s-1)\, g_f - s g_0] |\mathbf{H}_0| \cos\vartheta_\alpha \quad (62.12a)$$

est l'énergie de l'état excité f de l'ion α placé dans le champ magnétique extérieur ; g_f et g_0 les facteurs de Landé dans les états ioniques excité et fondamental ; ϑ_α l'angle moyen formé par le spin et le champ magnétique ; D^f_α la variation de l'énergie d'interaction de l'ion α avec tous les ions paramagnétiques environnants, lorsque l'ion α passe à l'état excité f. Cette grandeur joue le rôle d'un champ cristallin complémentaire et peut être exprimée en fonction des intégrales d'échange de l'interaction $J_{n\alpha,\, m\beta}(f)$

$$D^f_\alpha = \sum'_{n\alpha,\, m\beta} \left[2\cos^2 \frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2} - 1 \right] J_{n\alpha,\, m\beta}(f).$$

On peut trouver la forme explicite de l'intégrale d'échange dans l'article de Petrov [427]. Si $V_{n\alpha,\, m\beta}$ est l'opérateur d'interaction des ions $n\alpha$ et $m\beta$,

$$M^{ff}_{n\alpha,\, m\beta} \equiv \langle \varphi^f_{n\alpha} \varphi^{(0)}_{m\beta} | V_{n\alpha,\, m\beta} | \varphi^f_{m\beta} \varphi^{(0)}_{n\alpha} \rangle \quad (62.13)$$

représente l'élément matriciel de transfert de l'excitation f de l'ion $m\beta$ à l'ion $n\alpha$;

$$M^{fg}_{n\alpha,\, m\beta} \equiv \langle \varphi^f_{n\alpha} \varphi^{(0)}_{m\beta} | V_{n\alpha,\, m\beta} | \varphi^g_{m\beta} \varphi^{(0)}_{n\alpha} \rangle \quad (62.14)$$

sont les éléments matriciels mélangeant les états excités f et g des ions considérés.

Les éléments de matrice (62.13) et (62.14) caractérisent l'interaction d'échange de l'ion excité avec un ion non excité. Leur valeur dépend du recouvrement des fonctions d'onde et de l'orientation relative des spins des ions (voir [418])

$$M^{ff}_{n\alpha,\, m\beta} = \cos^2 \frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2}\, \tilde{M}^f_{n\alpha,\, m\beta}, \\ M^{fg}_{n\alpha,\, m\beta} = \cos^2 \frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2}\, \tilde{M}^{fg}_{n\alpha,\, m\beta}, \quad (62.15)$$

où ϑ_α et ϑ_β sont les angles formés par les deux sous-réseaux du cristal antiferromagnétique avec le champ magnétique extérieur.

Sachant que les éléments matriciels (62.15) dépendent de la différence n — m, il est commode de transformer (62.12) dans la représentation excitonique, en utilisant la relation

$$B_{n\alpha}(f)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k} e^{ikn\alpha}B_{k\alpha}(f). \tag{62.16}$$

Nous obtenons alors

$$\Delta\mathcal{H}=\sum_{k,f}\sum_{\alpha,\beta}[(e^f_\alpha+D^f_\alpha)\,\delta_{\alpha\beta}+\mathcal{L}_{\alpha\beta}(k;\ f)]\,B^+_{k\alpha}(f)\,B_{k\beta}(f)+$$
$$+\sum_{g\neq f}\mathcal{L}_{\alpha\beta}(k;\ fg)\,B^+_{k\alpha}(f)\,B_{k\beta}(g), \tag{62.17}$$

où

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(k;\ f)\equiv\sum_{n\alpha-m\beta}M_{n\alpha,\,m\beta}(f,\ f)\exp[ik(n\alpha-m\beta)], \tag{62.18}$$

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(k;\ fg)\equiv\sum_{n\alpha-m\beta}M_{n\alpha,\,m\beta}(f,\ g)\exp[ik(n\alpha-m\beta)]. \tag{62.19}$$

La diagonalisation de l'opérateur (62.17) dépend du type de cristal, de la valeur et de la direction du champ magnétique extérieur H_0. Dans la plupart des cas les éléments matriciels $M_{n\alpha,\,m\beta}(f, g) = 0$. Dans ces conditions les états excités du cristal correspondant à l'état excité f de l'ion paramagnétique forment un système de niveaux indépendant, défini par l'hamiltonien

$$\Delta\mathcal{H}_f=\sum_{k,\alpha,\beta}[(e^f_\alpha+D^f_\alpha)\,\delta_{\alpha\beta}+\mathcal{L}_{\alpha\beta}(k;\ f)]\,B^+_{k\alpha}(f)\,B_{k\beta}(f). \tag{62.20}$$

En utilisant la transformation canonique

$$B_{k\alpha}(f)=\sum_{\mu}u_{\mu\alpha}(k,\ f)\,A_{k\mu}(f) \tag{62.21}$$

on peut obtenir l'opérateur (62.20) sous forme diagonale

$$\Delta\mathcal{H}_f=\sum_{k,\mu}e_\mu(f,\ k)\,A^+_{k\mu}(f)\,A_{k\mu}(f). \tag{62.22}$$

Les éléments matriciels $u_{\mu\alpha}(k, f)$ et les énergies $e_\mu(k, f)$ sont déterminés par le système d'équations

$$\sum_{\beta}\{\mathcal{L}_{\alpha\beta}(k,\ f)-\delta_{\alpha\beta}e_\mu(k,\ f)\}\,u_{\mu\beta}(k,\ f)=0.$$

L'opérateur (62.22) caractérise l'énergie $e_\mu(k, f)$ des excitations collectives du cristal. Si la maille élémentaire du cristal contient σ ions paramagnétiques, à chaque état excité f de chaque ion correspondront σ bandes excitoniques d'indices μ différents ($\mu = 1, 2, \ldots, \sigma$). Dans chaque bande il y a N sous-niveaux de k différents.

Effectuons les transformations (62.16) et (62.21) dans les opérateurs dipolaire électrique (62.7) et dipolaire magnétique (62.8) de l'interaction de la lumière avec le cristal. Nous obtenons respec-

tivement

$$\mathcal{H}_{\text{int}}^{(e)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, f, \mu} \frac{e_f}{\hbar\omega} (\mathbf{ED}_{\mu}^{(e)}(\mathbf{k}, f)) A_{\mu}^{+}(\mathbf{k}, f) e^{-i\omega t} + \text{c.h.}, \quad (62.23)$$

$$\mathcal{H}_{\text{int}}^{(m)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, f, \mu} (\mathbf{HD}_{\mu}^{(m)}(\mathbf{k}, f)) A_{\mu}^{+}(\mathbf{k}, f) e^{-i\omega t} + \text{c.h.}, \quad (62.24)$$

où

$$\mathbf{D}_{\mu}^{(e)}(\mathbf{k}, f) = \sum_{n\alpha} \mathbf{d}_{n\alpha}(f) u_{\mu\alpha}^{*}(\mathbf{k}, f) e^{-i\mathbf{k}n\alpha} \quad (62.25)$$

est l'opérateur du moment dipolaire électrique de transition dans l'état de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de la bande excitonique μ;

$$\mathbf{D}_{\mu}^{(m)}(\mathbf{k}, f) = \mu_B \sum_{n\alpha} (\mathbf{L}_{n\alpha}(f) + 2\mathbf{S}_{n\alpha}(f)) u_{\mu\alpha}^{*}(\mathbf{k}, f) e^{-i\mathbf{k}n\alpha} \quad (62.26)$$

est l'opérateur du moment dipolaire magnétique de transition.

L'interaction du système avec la lumière (dans la mesure où elle ne fait pas intervenir les vibrations de réseau ou d'autres excitations de faible énergie) est conditionnée par les lois de conservation de l'énergie $\hbar\omega = \varepsilon_{\mu}(\mathbf{k})$ et de l'impulsion du photon $\hbar\mathbf{Q}$ et de l'exciton $\hbar\mathbf{k}$. Par conséquent dans chaque bande un seul sous-niveau est excité (lorsque les autres règles de sélection sont vérifiées). C'est l'état de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ égal au vecteur d'onde de la lumière $\mathbf{Q}$. Comme dans la partie visible du spectre $Qa \ll 1$, on peut poser dans les opérateurs (62.25) et (62.26) $\mathbf{k} \approx 0$.

Les intensités spectrales correspondant aux différentes bandes excitoniques sont proportionnelles au carré des modules de (62.25) et (62.26) pour $\mathbf{k} = 0$:

$$W_{\mu f}^{(e)} \sim |(\mathbf{ED}_{\mu}^{(e)}(0, f))|^2, \quad (62.27)$$

$$W_{\mu f}^{(m)} \sim |\mathbf{HD}_{\mu}^{(m)}(0, f))|^2, \quad (62.28)$$

dans lesquels $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ sont les champs électrique et magnétique de l'onde lumineuse incidente. Ces champs sont exprimés en fonction du potentiel vecteur par (62.6). Les formules (62.27) et (62.28) caractérisent aussi la polarisation des excitations correspondantes.

Les états excitoniques des diélectriques antiferromagnétiques dépendent considérablement de la structure cristalline, déterminant le champ cristallin moyen et la position des ions magnétiques du cristal. Ils dépendent aussi de la grandeur et de la direction du champ magnétique appliqué $\mathbf{H}_0$. Nous en donnons plus bas quelques exemples.

62.1. Absorption excitonique dipolaire magnétique de la lumière dans un diélectrique antiferromagnétique cubique à deux sous-réseaux. Le cristal de $RbMnF_3$ est de ce type. Il possède un réseau magnétique cubique à faces centrées, de symétrie O_h. C'est pour-

quoi on peut classer en première approximation les états électroniques de l'ion paramagnétique Mn^{2+} suivant les représentations irréductibles du groupe O_h. Dans l'état fondamental $^6A_{1g}$, l'ion Mn^{2+} a un spin égal à 5/2. Pour une température inférieure à la température de Néel ($\approx$82,6 K) le cristal présente une structure strictement antiferromagnétique: les spins des deux sous-réseaux magnétiques sont dirigés dans deux sens opposés, suivant la direction de l'axe d'ordre trois [111] du cristal.

La principale caractéristique des antiferromagnétiques cubiques est la faible valeur du champ magnétique d'anisotropie. Dans le cristal de $RbMnF_3$ le champ d'anisotropie est $H_A \approx 5$ à 6 Oe, et le champ magnétique d'échange déterminant l'orientation antiparallèle des spins est $H_E \approx 9 \cdot 10^5$ Oe. Comme H_A est petit, il suffit d'une faible valeur du champ magnétique extérieur pour modifier la structure magnétique du cristal et, par suite, ses propriétés. Pour chaque orientation du champ magnétique, plusieurs orientations stables des spins sont possibles. Parfois ces orientations coexistent dans une même structure, et on voit apparaître des domaines [428]. Pour simplifier, nous étudierons seulement la structure magnétique monodomaine correspondant à l'énergie la plus basse. Dans certains cas plusieurs structures en domaines magnétiques sont simultanément présentes. Il convient alors d'effectuer la moyenne correspondante. L'étude des différentes structures en domaines possibles pour des champs magnétiques d'orientations et d'intensités différentes a été réalisée par Petrov et Kharkyanen [426]. Etudions des cas particuliers.

a) Supposons que le champ $\mathbf{H}_0$ extérieur soit dirigé suivant l'axe d'ordre quatre [001]. L'application de ce champ modifie l'orientation des spins. L'orientation qui s'avère la plus avantageuse est telle que les vecteurs des spins et du champ se trouvent dans un même plan. Sur la figure 78 on a représenté les différentes orientations des spins dans le plan défini par les directions [001] et [110] pour différentes valeurs du champ magnétique.

Lorsque $\mathbf{H}_0$ varie de zéro à $H_{cr} = \sqrt{1{,}5\, H_A H_E} \approx 2{,}8 \cdot 10^3$ Oe, l'angle θ formé par l'« axe de colinéarité » et la direction du champ augmente de 54,7° jusqu'à 90° selon la loi $\cos\theta = \sqrt{\frac{1}{3}[1 - (H_0/H_{cr})^2]}$. Les vecteurs des spins tournent par rapport à cet axe vers la direction du champ d'un petit angle ψ défini par l'égalité $\psi \approx \sin\psi \approx \frac{H_0}{2H_E} \sin\theta$. Par conséquent, les spins forment avec la direction du champ magnétique les angles $\vartheta_1 = \theta - \psi$ et $\vartheta_2 = \theta + \pi + \psi$.

Pour des champs situés dans l'intervalle $H_{cr} \leqslant H_0 \leqslant 2H_E$, les spins sont symétriques par rapport au champ $\vartheta_1 = -\vartheta_2 = \vartheta$ et forment avec celui-ci un angle ϑ défini par l'égalité $\cos\vartheta = H_0/2H_E$.

b) Dans un champ extérieur H_0 dirigé le long de l'axe d'ordre trois [111], dans l'intervalle des intensités

$$0 \leqslant H_0 \leqslant H_{cr} = [\sqrt{2} H_A H_E^2]^{1/3}$$

les spins des deux sous-réseaux magnétiques forment avec le champ magnétique les angles $\vartheta_1 = \theta$, $\vartheta_2 = \theta + \pi + \psi$, où $\sin \psi =$

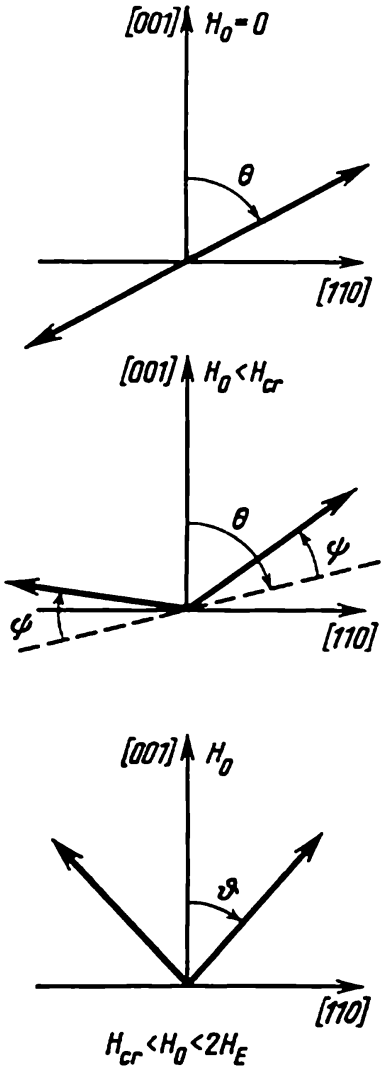


Fig. 78. Variation d'orientation des spins des deux sous-réseaux magnétiques du cristal de $RbMnF_3$, dans le plan [001], [110], pour différentes valeurs du champ magnétique.

$$\theta_0 = 54°7',$$

$$\sin \psi = \frac{H_0}{2H_E} \cos \theta,$$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{1}{3}[1 - (H_0/H_{cr})^2]},$$

$$\cos \vartheta = H_0/2H_E.$$

$= H_E^{-1}[H_0 - \frac{3}{4} H_A f(\theta)] \sin \theta$, et l'angle θ et la fonction $f(\theta)$ sont définis par des expressions complexes dépendant du rapport H_0/H_{cr}. Celles-ci figurent dans l'article de Petrov et Kharkyanen [426]. Pour des champs H_0 vérifiant l'inégalité $H_{cr} \leqslant H_0 \leqslant 2H_E$, les spins forment avec la direction du champ magnétique des angles

égaux à

$$\vartheta_1 = \theta, \quad \vartheta_2 = -\theta + \psi, \quad \cos\theta \approx H_0/2H_E,$$

$$\sin(2\theta - \psi) \approx H_E^{-1}\left[H_0 - \frac{3}{4} H_A f(\theta)\right] \sin\theta.$$

L'état excité de l'ion Mn^{2+} a un spin de 3/2 et correspond à la représentation irréductible ${}^4E_{1g}$ du groupe O_h. Il est doublement dégénéré par rapport au mouvement orbital et quatre fois dégénéré par rapport au spin. Le champ magnétique d'échange H_E du cristal lève la dégénérescence de spin (fig. 79). Les niveaux les plus bas

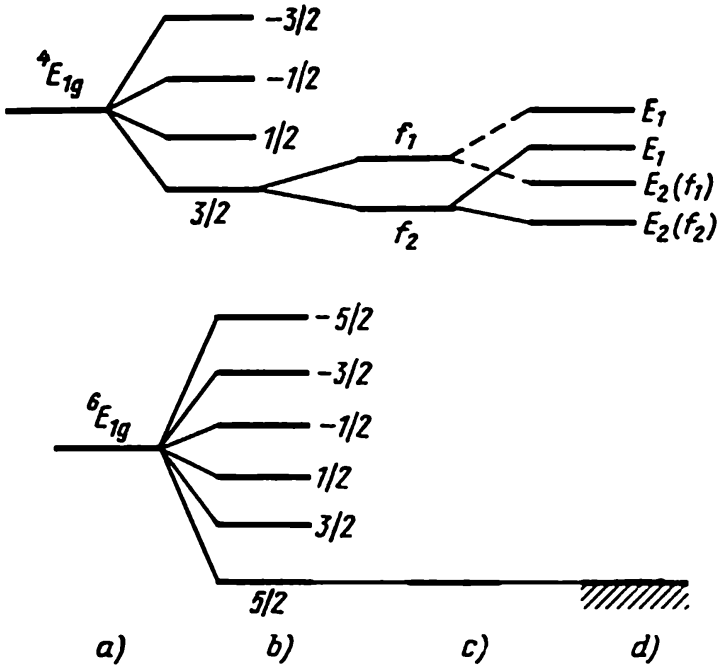


Fig. 79. Schéma indiquant le déplacement des niveaux de l'ion Mn^{2+} sous l'influence de différents types d'interactions.

a) Champ de symétrie cubique O_h; b) champ d'échange H_E; c) interaction spin-orbite; d) interactions résonantes entre ions paramagnétiques.

dans les états multiplets fondamental et excité correspondent aux projections du spin de valeur maximale 5/2 et 3/2. L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence du niveau E_{1g} doublement dégénéré, de projection de spin 3/2. Soient e (f), e (g), φ_n^f, φ_n^g les énergies et les fonctions d'ondes des états correspondants.

Les fonctions des états excités φ_n^f et φ_n^g ont même parité que la fonction $\varphi_n^{(0)}$ de l'état fondamental, c'est pourquoi les transitions vers les états f et g (lorsque l'on ne tient pas compte des vibrations de réseau non totalement symétriques) ont un caractère dipolaire magnétique. Comme les deux états excités φ_n^f et φ_n^g sont proches en énergie, il faut les étudier simultanément, si l'élément matriciel $M_{n\alpha,\, m\beta}^{fg}$ est différent de zéro.

Lorsque le champ magnétique appliqué est dirigé le long des axes cristallographiques [001], [111], les éléments matriciels (pour $f \neq g$) $M^{fg}_{n\alpha,\,m\beta}$ sont égaux à zéro. Par conséquent les niveaux f et g ne se mélangent pas. Dans ces conditions l'opérateur

$$\Delta\mathcal{H}(f, \mathbf{k}) \equiv \sum_{\alpha,\beta} \{[c_\alpha(f, \mathbf{k}) + D^f_\alpha]\,\delta_{\alpha\beta} + \mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, f)\}\, B^+_{k\alpha}(f)\, B_{k\beta}(f),$$

où

$$e_\alpha(f, \mathbf{k}) = e^f_\alpha + D^f_\alpha + \mathcal{L}_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, f), \quad \alpha, \beta = 1, 2, \tag{62.29}$$

peut être diagonalisé par passage aux nouveaux opérateurs $A_{k\mu}$ à l'aide de la transformation

$$B_{k\alpha}(f) = \sum_{\mu=1}^{2} u_{\mu\alpha} A_{k\mu}(f) \tag{62.30}$$

avec la matrice unitaire

$$u_{\mu\alpha} = \begin{pmatrix} \cos\chi & -\sin\chi \\ \sin\chi & \cos\chi \end{pmatrix}. \tag{62.31}$$

Nous obtenons après transformation

$$\Delta\mathcal{H}(\mathbf{k}, f) = \sum_{\mu} E_\mu(f, \mathbf{k})\, A^+_{k\mu}(f)\, A_{k\mu}(f), \tag{62.32}$$

où

$$E_\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}\{e_1(\mathbf{k}, f) + e_2(\mathbf{k}, f) -$$

$$-(-1)^\mu \sqrt{[e_1(\mathbf{k}, f) - e_2(\mathbf{k}, f)]^2 + 4|\mathcal{L}_{12}(\mathbf{k}, f)|^2}\}, \tag{62.33}$$

$$\operatorname{tg}\chi = [e_1(\mathbf{k}, f) - E_\mu(\mathbf{k}, f)]/\mathcal{L}_{12}(\mathbf{k}, f). \tag{62.34}$$

Dans un champ magnétique $\mathbf{H}_0$ dirigé le long de l'axe [001], d'après (62.15) et (62.18), les éléments matriciels d'interaction résonante deviennent

$$\mathcal{L}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, f) = \cos^2\frac{\vartheta_\alpha - \vartheta_\beta}{2} \sum_{n\alpha - m\beta} \tilde{M}^f_{n\alpha,\,m\beta} \exp[i\mathbf{k}(n\alpha - m\beta)]. \tag{62.35}$$

Pour des champs magnétiques intenses vérifiant l'inégalité $H_{cr} \leqslant |\mathbf{H}_0| \leqslant 2H_E$, les spins sont symétriques par rapport à la direction du champ $\vartheta_\alpha = -\vartheta_\beta = \vartheta$, $\cos\vartheta = H_0/2H_E$. C'est pourquoi

$$e_1(f, \mathbf{k}) = e_2(f, \mathbf{k}) = e^f_1 + D^f_1 + \mathcal{L}_{11}(\mathbf{k}, f), \tag{62.36}$$

$$\mathcal{L}_{11}(\mathbf{k}, f) = \mathcal{L}_{22}(\mathbf{k}, f) = \sum_{n1 - m1} \tilde{M}^f_{n1,\,m1} \exp[i\mathbf{k}(n1 - m1)], \tag{62.37}$$

$$\mathcal{L}_{12}(\mathbf{k}, f) = \mathcal{L}^*_{21}(\mathbf{k}, f) = \cos^2\vartheta \sum_{n1 - m2} \tilde{M}^f_{n1,\,m2} \exp[i\mathbf{k}(n1 - m2)].$$

(62.38)

L'énergie des deux bandes excitoniques (62.33) est donnée par

$$E_\mu(\mathbf{k}, f) = \varepsilon_1(\mathbf{k}, f) - (-1)^\mu |\mathcal{L}_{12}(\mathbf{k}, f)|, \quad \mu = 1, 2. \tag{62.39}$$

La différence d'énergie $\Delta(\mathbf{k}, f) = |E_1(\mathbf{k}, f) - E_2(\mathbf{k}, f)|$ pour $\mathbf{k} = 0$ est appelée [429 à 433] *éclatement magnétique de Davydov*, par analogie avec l'éclatement présenté par les états collectifs d'un cristal moléculaire (voir § 46). D'après (62.38), cet éclatement dépend de la valeur du champ magnétique appliqué $\mathbf{H}_0$:

$$\Delta(0, f) = 2\frac{H_0^2}{(2H_E)^2}|\tilde{\mathcal{L}}_{12}(0, f)|, \tag{62.40}$$

où

$$\tilde{\mathcal{L}}_{12}(0, f) = \sum_{\mathbf{n1}-\mathbf{m2}} \tilde{M}'_{\mathbf{n1}, \mathbf{m2}}. \tag{62.41}$$

Lorsque $\mathcal{L}_{11} = \mathcal{L}_{22}$ la matrice de transformation (62.31) ne dépend pas de f et de $\mathbf{k}$:

$$u_{\mu\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Par conséquent les probabilités d'excitation des états d'énergie

$$E_{1,2}(0, f) = \varepsilon_1(0, f) \pm |\mathcal{L}_{12}(0, f)|$$

seront, conformément à (62.28) et (62.26), proportionnelles à

$$|\mathbf{H}[\mathbf{D}_1(f) \pm \mathbf{D}_2(f)]|^2, \tag{62.42}$$

où

$$\mathbf{D}_\alpha(f) = \sum_{\mathbf{n}} [\mathbf{L}_{\mathbf{n}\alpha}(f) + 2\mathbf{S}_{\mathbf{n}\alpha}(f)], \quad \alpha = 1, 2.$$

Pour des champs $H_0 \geqslant 2H_E \approx 1{,}8 \cdot 10^6$ Oe, les spins des ions magnétiques sont parallèles, et le diélectrique passe dans l'état ferromagnétique: l'éclatement de Davydov disparaît.

Dans des champs magnétiques faibles vérifiant l'inégalité

$$H_0 \leqslant H_{cr} = \sqrt{1{,}5 H_A H_E} \approx 2{,}8 \cdot 10^3 \text{ Oe},$$

les directions des spins ne sont pas symétriques par rapport au champ : $\vartheta_1 = \theta - \psi$, $\vartheta_2 = \theta + \pi + \psi$. C'est pourquoi, d'après (62.12a), les énergies des ions paramagnétiques ne sont pas égales $\varepsilon'_1 \neq \varepsilon'_2$. L'angle ψ est donné par l'égalité $\sin\psi = \frac{H_0}{2H_E}\sqrt{\frac{2}{3} + \frac{H_0^2}{H_E^2}}$. D'après (62.35) nous avons donc

$$\mathcal{L}_{12}(\mathbf{k}, f) = \frac{H_0^2}{4H_E^2}\left(\frac{2}{3} + \frac{H_0^2}{H_E^2}\right) \sum_{\mathbf{n1}-\mathbf{m2}} \tilde{M}'_{\mathbf{n1}, \mathbf{m2}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n1} - \mathbf{m2})].$$

Dans ce cas l'énergie des deux bandes excitoniques est définie par (62.33). Les expressions générales de l'éclatement de Davydov pour d'autres orientations du champ magnétique furent obtenues par Petrov et Kharkyanen [420].

L'éclatement magnétique de Davydov dans les cristaux de $RbMnF_3$ fut d'abord observé par E emenko et coll. [432, 433] à 4 K et 20 K. Les auteurs ont étudié l'éclatement de la raie à 25144 cm^{-1}, pour un champ magnétique dirigé le long de l'axe [111], dont l'intensité varie de 0 à 300 kOe. On montre que l'éclatement magnétique de Davydov est complètement induit par le champ magnétique extérieur. En l'absence de champ magnétique extérieur $\vartheta_2 - \vartheta_1 = \pi$, c'est pourquoi $\mathscr{L}_{12}(\mathbf{k}, f) = 0$. Dans l'intervalle de champs étudié dans [432, 433], l'éclatement augmente proportionnellement au carré du champ selon la loi

$$\Delta\ (cm^{-1}) \approx 12{,}7 \cdot 10^{-10}\ H^2\ (Oe).$$

62.2. Absorption excitonique dipolaire électrique dans un diélectrique antiferromagnétique. L'absorption dipolaire électrique de la lumière a été observée par Béliaéva, Eremenko et coll. [434 à 436] dans les cristaux de $CsMnF_3$. Ces cristaux sont des diélectriques antiferromagnétiques à six sous-réseaux de spins colinéaires. Leur groupe d'espace est D_{6h}^4. La maille élémentaire contient deux ions Mn1 placés aux centres de symétrie, de symétrie de site D_{3d} constituant deux sous-réseaux 1 et 2, et quatre ions Mn2, qui ne sont pas placés sur un centre de symétrie, dont le groupe de site est C_{3v}, et constituant quatre sous-réseaux 3, 4, 5, 6. Le champ d'échange est $H_E \approx 3{,}4 \cdot 10^5$ Oe, le champ d'anisotropie (uniaxe) est $\sim 2{,}5 \cdot 10^3$ Oe.

Tous les sous-niveaux de l'orbitale $3d$ des ions Mn^{2+}, correspondant aux transitions quantiques du domaine spectral étudié, présentent la même parité positive. Lorsque les ions sont placés sur un centre de symétrie, les transitions dipolaires électriques entre ces niveaux sont interdites par parité. Mais lorsque les ions appartenant à un ou plusieurs sous-réseaux magnétiques sont déplacés par rapport au centre de symétrie, les transitions dipolaires électriques sont autorisées. En effet, dans le langage de la théorie des perturbations, les fonctions d'onde considérées contiennent dès l'approximation zéro un certain pourcentage de fonctions de parité opposée. L'étude de la levée de l'interdiction par rapport à la parité dans l'ion magnétique a été réalisée par Petrov et Kharkyanen [421].

Les mêmes auteurs [422] ont effectué des recherches théoriques sur les excitations dipolaires électriques du cristal de $CsMnF_3$. Il ressort que ces excitations correspondent à la transition ${}^6A_1\ ({}^6S) \rightarrow {}^4E\ ({}^4G)$ dans l'ion Mn^{2+} placé dans un champ de symétrie cubique V_{0h}.

La faible différence entre les énergies d'excitation des ions paramagnétiques Mn 1 et Mn 2 est due aux différences de symétrie de

site. Les ions Mn 2, dont le champ local n'est pas centrosymétrique, jouent un rôle prépondérant dans l'absorption dipolaire électrique.

Les interactions résonantes entre les ions paramagnétiques de chaque type conduisent à l'apparition d'excitations collectives. Ces excitations collectives forment six bandes excitoniques. Quatre d'entre elles peuvent être excitées par un processus dipolaire électrique.

Dans des champs magnétiques extérieurs faibles, c'est-à-dire lorsque l'orientation des spins n'a pas encore varié, les énergies des bandes électrodipolaires sont égales deux à deux (pour $\mathbf{k} \approx 0$)

$$E_1(0) = E_2(0) = \frac{1}{2}\{e_1 + e_3 + \sqrt{(e_1 - e_3)^2 + 8|\mathscr{L}_{13}|^2}\}, \quad (62.43)$$

$$E_3(0) = E_4(0) = \frac{1}{2}\{e_1 + e_3 - \sqrt{(e_1 - e_3)^2 + 8|\mathscr{L}_{13}|^2}\}. \quad (62.44)$$

Si l'interaction résonante $\mathscr{L}_{13}$ était nulle, les énergies $E_1 = E_2 = e_1$ correspondraient à l'excitation de l'ion Mn 1 ; les énergies $E_3 = E_4 = e_3$ correspondraient à l'excitation de l'ion Mn 2. Dans ce cas, seule l'excitation d'énergie $E_3 = E_4$ apparaîtrait dans le spectre électrodipolaire. Lorsqu'on tient compte des interactions résonantes $\mathscr{L}_{13} = \sum_{n1-m3} \tilde{M}_{n1,\,m3}$ on voit apparaître le niveau $E_1 = E_2$ avec une intensité proportionnelle à $8|\mathscr{L}_{13}|^2 (e_1 - e_3)^{-2}$.

Dans des champs magnétiques forts (mais cependant inférieurs à $2H_E$), les spins des sous-réseaux sont orientés symétriquement par rapport au champ magnétique ($\vartheta_1 = \vartheta$ et $\vartheta_2 = -\vartheta$, $\cos\vartheta = \frac{H_0}{2H_E}$). Dans ce cas on voit apparaître des interactions résonantes entre les différents ions ($\mathscr{L}_{12}$ et $\mathscr{L}_{34}$), et la dégénérescence des niveaux (62.43) et (62.44) est levée :

$$|E_1(0) - E_2(0)| = |\mathscr{L}_{12}(0)|\, H_0^2/2H_E^2,$$
$$|E_3(0) - E_4(0)| = |\mathscr{L}_{34}(0)|\, H_0^2/2H_E^2.$$

On trouvera les détails du calcul dans [422].

L'absorption excitonique dipolaire électrique de la lumière a été observée dans le cristal de Cr_2O_3. C'est dans ce cristal que Van der Ziel [429] observa l'éclatement de Davydov correspondant à l'échange d'excitation entre des ions Cr^{3+} paramagnétiques inéquivalents par translation. Le cristal de Cr_2O_3 a une structure de type corindon avec quatre ions Cr^{3+} de spin 3/2. Pour des températures inférieures à 308 K, les spins forment une structure antiferromagnétique et l'axe de « colinéarité » est dirigé parallèlement à l'axe d'ordre trois (C_3) du cristal. L'absorption optique est due à une transition de l'ion de son état fondamental $^4A_2$ à l'état excité ^2E de spin 1/2.

Dans un champ magnétique extérieur dirigé le long de C_3, l'éclatement de Davydov de la raie à 13747 cm^{-1}, dans l'intervalle de champs 0 à $25 \cdot 10^4$ Oe répond à la formule

$$\Delta = \sqrt{14{,}1 + 2{,}06H^2} \ (cm^{-1}),$$

si H est exprimé en unités 10^4 Oe.

§ 63. Absorption exciton-magnon dans les diélectriques antiferromagnétiques

En plus des excitations électroniques pures des ions paramagnétiques des cristaux magnétiques ordonnés, il existe un autre type d'états excités, lié à la création simultanée d'états électroniques (excitons) et de vibrations du moment de spin (magnons). Ces excitations sont appelées *excitations exciton-magnon.* Elles apparaissent dans le spectre sous la forme de bandes larges fortement polarisées, satellites des raies correspondant aux transitions électroniques pures, et séparées de celles-ci par un intervalle énergétique voisin de kT_N. Cet intervalle correspond à l'énergie limite des magnons. Dans des cristaux contenant des ions paramagnétiques placés aux centres de symétrie, ces excitations dipolaires électriques se forment avec une probabilité plus grande que les excitations électroniques dipolaires magnétiques pures. La combinaison d'excitons et de magnons lève l'interdiction par rapport à la parité, de la même manière que la combinaison d'excitations électroniques et de vibrations intramoléculaires non totalement symétriques lève l'interdiction de symétrie dans les spectres moléculaires. Les magnons lèvent aussi l'interdiction due au spin.

Les bandes d'absorption dues aux excitations électroniques s'accompagnant de la création de magnons furent observées d'abord par Krintchik et Tutneva [437, 438] dans les spectres des ferrites de terres rares — les grenats. La première analyse complète de la structure de bandes exciton-magnon dans le spectre d'absorption du fluorure de manganèse fut réalisée par Green et coll. [439] : les deux raies faibles $E1$ (18419,6 cm^{-1}) et $E2$ (18436,6 cm^{-1}) correspondent à la transition électronique pure ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ de l'ion manganeux paramagnétique et les trois bandes larges, relativement intenses, à

$$\sigma 1 \ (18477{,}1 \ cm^{-1}), \quad \sigma 2 \ (18485{,}3 \ cm^{-1}) \text{ et } \pi 1 \ (18460{,}8 \ cm^{-1})$$

sont dues à la formation simultanée d'excitons et de magnons. Il apparaît que les bandes $\sigma 1$, $\pi 1$ sont des satellites de l'excitation électronique $E1$, et la bande $\sigma 2$ satellite de $E2$. La position des satellites correspond à la fréquence maximale des ondes de spin

$\sim 70\ \text{cm}^{-1}$. Les bandes excitoniques accompagnées de satellites dus aux magnons ont été aussi observées [440] dans les spectres d'absorption de $RbMnF_3$ et d'autres antiferromagnétiques.

La théorie des satellites dus aux magnons a été développée par de nombreux auteurs [416, 441, 442]. Dans le cas considéré, l'absorption correspond à l'excitation simultanée d'un exciton et d'un magnon de vecteurs d'onde égaux et opposés **k** (le vecteur d'onde de la lumière est pris égal à zéro). Toute une série de travaux théoriques sont basés sur l'approximation selon laquelle l'interaction entre les ions paramagnétiques passant à l'état excité ne modifie pas leur dispersion. La largeur des satellites correspond alors à la somme des largeurs énergétiques de la bande excitonique et de la bande de magnons.

Parkinson et Loudon [443] développèrent une théorie tenant compte explicitement de cette interaction exciton-magnon. Dans ce qui suit nous exposerons les principaux résultats de cette théorie.

Soit un diélectrique antiferromagnétique à deux sous-réseaux d'anisotropie axiale. Soit z la direction de cet axe. Pour ne pas introduire d'indices superflus, nous noterons par **n** la position des ions d'un sous-réseau magnétique et par **m** celle des ions de l'autre. Dans l'état fondamental les ions paramagnétiques ont un spin égal à S. Dans l'état antiferromagnétique, les projections des spins sur l'axe z sont respectivement $M_{z\mathbf{n}} = S$ et $M_{z\mathbf{m}} = -S$. Dans l'état électronique excité le spin de l'ion est $S' = S - 1$.

Une excitation exciton-magnon, induite par la lumière, fait intervenir une paire d'ions appartenant aux deux sous-réseaux magnétiques. Le spin résultant de cette paire d'ions doit donc avoir une projection nulle dans l'état fondamental et conserver cette propriété à l'état excité. En effet la projection du spin du premier ion passe de $S \to S' = S - 1$, tandis que celle du second passe de $-S \to -S + 1$.

La largeur de la bande excitonique de ces diélectriques antiferromagnétiques, due aux interactions d'échange, est relativement petite (quelques cm^{-1}). En première approximation, on peut donc négliger les échanges d'excitation électroniques entre les ions paramagnétiques. S'il y a un seul état excité ionique, l'opérateur des excitations électroniques du cristal s'écrit

$$\mathscr{H}_{\text{ex}} = \varepsilon \left(\sum_{\mathbf{n}} B_{\mathbf{n}}^{+} B_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{m}} B_{\mathbf{m}}^{+} B_{\mathbf{m}} \right). \tag{63.1}$$

L'interaction d'échange J entre les spins de deux ions voisins appartenant à deux sous-réseaux magnétiques différents, est beaucoup plus grande que l'interaction d'échange J_1 entre les spins des ions d'un même sous-réseau (par exemple dans le cristal de MnF_2, le rapport $|J/J_1| \approx 6$). C'est pourquoi l'opérateur des magnons peut

être écrit sous la forme simple

$$\mathscr{H}_{\text{mag}} = J \sum_{n,m}{}'' \mathbf{S}_n \mathbf{S}_m - \mu_B H_A \left(\sum_n S_n^z - \sum_m S_m^z\right). \qquad (63.2)$$

Dans la première somme on se limitera aux plus proches voisins; $\mathbf{S}_n$ et $\mathbf{S}_m$ sont les opérateurs de spin (voir (17.19)).

Dans le processus d'absorption de lumière, un petit nombre de magnons est excité, et l'on peut utiliser la transformation de Holstein-Primakov (18.4) pour passer à la représentation par les nombres d'occupation. Introduisons les opérateurs de spin $S^+ = S_x + iS_y$ et $S = S_x - iS_y$, correspondant à une augmentation et une diminution d'une unité de la projection du spin. Les opérateurs a^+ et b^+ correspondant aux « excitations de spin » dans les sous-réseaux magnétiques, dont les spins sont parallèles ou antiparallèles à l'axe z, sont définis en fonction des opérateurs de spin par les relations

$$\begin{aligned} S_n^+ &= a_n \sqrt{2S}, & S_m^+ &= b_m^+ \sqrt{2S}, \\ S_n &= a_n^+ \sqrt{2S}, & S_m &= b_m \sqrt{2S}, \\ S_n^z &= S - a_n^+ a_n, & S_m^z &= -S + b_m^+ b_m. \end{aligned} \qquad (63.3)$$

Effectuons cette transformation dans (63.2) et (63.3). Négligeant les termes constants indépendants des opérateurs nous obtenons [443]

$$\mathscr{H}_{\text{mag}} = JS \sum_{n,m}{}'' (a_n^+ a_n + b_m^+ b_m + a_n^+ b_m^+ + a_n b_m) + \\ + \mu_B H_A \left(\sum_n a_n^+ a_n + \sum_m b_m^+ b_m\right). \qquad (63.4)$$

Lorsque l'ion paramagnétique passe à l'état excité, son spin change, ainsi que l'interaction d'échange ($J \to J'$) de cet ion avec les ions voisins appartenant à l'autre sous-réseau magnétique. C'est cette variation qui est cause de l'interaction exciton-magnon, que l'on peut écrire sous la forme très simple

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \rho JS \, (a_n^+ a_n B_m^+ B_m + b_m^+ b_m B_n^+ B_n), \qquad (63.5)$$

où

$$\rho = (J'S' - JS)/JS \qquad (63.6)$$

est un paramètre caractérisant l'interaction exciton-magnon.

L'opérateur des excitations de spin (63.4) est diagonalisé en passant aux opérateurs de magnons α_k et β_k définis par

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left[u_k \sum_n e^{ikn} a_n + v_k \sum_m e^{ikm} b_m^+\right], \\ \beta_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left[u_k \sum_m e^{-ikm} b_m - v_k \sum_n e^{-ikn} a_n^+\right]. \end{aligned} \qquad (63.7)$$

Les opérateurs de magnons vérifient les relations de commutation

$$[\alpha_k, \alpha_{k'}^+] = \delta_{kk'}, \quad [\beta_k, \beta_{k'}^+] = \delta_{kk'}. \tag{63.7a}$$

L'opérateur (63.5) exprimé en fonction des opérateurs de magnons est de la forme

$$\mathcal{H}_{mag} = \sum_k e_1'(k)\,(\alpha_k^+\alpha_k + \beta_k^+\beta_k). \tag{63.8}$$

Ici l'énergie des magnons e (k) et les fonctions u_k, v_k sont données par les formules

$$e^2(k) = (E_0 + \mu_B H_A)^2 - E_0^2\gamma_k^2, \tag{63.9}$$

$$E_0 = JSZ, \quad \gamma_k = \frac{1}{Z}\sum_\delta \exp(ik\delta), \tag{63.10}$$

Z est le nombre des plus proches voisins appartenant à l'autre sous-réseau magnétique; la sommation est effectuée sur les Z vecteurs δ définissant la position de ces ions voisins

$$u_k^2 = \frac{E_0 + \mu_B H_A + e(k)}{2e(k)}, \quad v_k^2 = \frac{E_0 + \mu_B H_A - e(k)}{2e(k)}, \tag{63.11}$$
$$2u_k v_k = \gamma_k E_0 / e_1'(k).$$

L'opérateur d'interaction de l'excitation exciton-magnon avec une onde électromagnétique d'intensité

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{Qr} - \omega t)] + \text{c.h.}$$

s'écrit dans l'approximation des grandes longueurs d'onde

$$w(t) = -\mathbf{PE}(t), \tag{63.12}$$

où le moment dipolaire électrique effectif de transition est défini par l'égalité

$$\mathbf{P} = \sum_{n,m}'' (\mathbf{P}_{nm} B_n^+ S_m + \mathbf{P}_{nm} B_m^+ S_n) + \text{c.h.} \tag{63.13}$$

Dans cette expression $\mathbf{P}_{nm}$ sont les éléments matriciels du moment dipolaire électrique effectif de transition correspondant à l'excitation électron-magnon de la paire d'ions. Dans une théorie microscopique [416] on peut les calculer au deuxième ordre de la théorie des perturbations, en faisant intervenir des états électroniques intermédiaires impairs des ions. Le potentiel perturbateur est représenté par les interactions coulombiennes entre les ions. Lorsqu'un ion est excité, son spin varie, c'est pourquoi les éléments matriciels $\mathbf{P}_{nm}$ ont un caractère d'échange. C'est pourquoi dans la somme (63.13), on se limite aux plus proches voisins.

Utilisant les transformations (63.3), on peut écrire (63.13) sous la forme

$$\mathbf{P} = 2S \sum_{\mathbf{nm}} \mathbf{P}_{\mathbf{nm}} (B_{\mathbf{n}}^{+} b_{\mathbf{m}}^{+} - B_{\mathbf{m}}^{+} a_{\mathbf{n}}^{+}) + \text{c. h.} \qquad (63.13a)$$

Les composantes de la partie imaginaire de la permittivité le long des axes principaux x, y, z sont définies par l'expression

$$\varepsilon_{xx}(\omega) = -\frac{8\pi}{vN} \operatorname{Im} \langle\langle P_x;\ P_x^{+} \rangle\rangle_{\widetilde{\omega}}, \qquad (63.14)$$

où v est le volume de la maille élémentaire du cristal, N le nombre de mailles élémentaires, $\langle\langle P_x;\ P_x^{+}\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}}$ la transformée de Fourier de la fonction de Green retardée des opérateurs dipolaires électriques P_x.

Utilisant les propriétés de symétrie du cristal, on peut exprimer les éléments matriciels $\mathbf{P}_{\mathbf{nm}}$ figurant dans (63.13a) en fonction d'un nombre réduit de paramètres. Par exemple, dans le cristal de $RbMnF_3$, de groupe d'espace D_{3d}^{4}, la fonction de Green associée à l'excitation d'un exciton $E1$ et d'un magnon est, d'après Parkinson et Loudon [443],

$$\langle\langle P_x;\ P_x^{+}\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}} = 2SN(|A|^2 + 2|B|^2)\,[\langle\langle B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{m}};\ B_{\mathbf{n}'}^{+} b_{\mathbf{m}'}^{+}\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}} + \langle\langle B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{m}};\ B_{\mathbf{n}'}^{+} b_{\mathbf{m}'}^{+}\rangle\rangle_{-\widetilde{\omega}}], \qquad (63.15)$$

où les vecteurs $\mathbf{n} - \mathbf{m}$, $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$, $\mathbf{m} - \mathbf{m}'$ joignent deux ions voisins.

La fonction $\langle\langle B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{m}};\ B_{\mathbf{n}'}^{+} b_{\mathbf{m}'}^{+}\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}}$ doit, conformément à l'équation (E.6) des compléments mathématiques vérifier des équations telles que

$$\hbar\widetilde{\omega}\,\langle\langle B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{m}};\ B_{\mathbf{n}'}^{+} b_{\mathbf{m}'}^{+}\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}} = \langle 0 | [B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{m}};\ B_{\mathbf{n}'}^{+} b_{\mathbf{m}'}^{+}] | 0\rangle + \langle\langle [B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{m}},\ \mathcal{H}];\ B_{\mathbf{n}'}^{+} b_{\mathbf{m}'}^{+}\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}}, \qquad (63.16)$$

où

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{mag}} + \mathcal{H}_{\text{int}} \qquad (63.17)$$

est l'hamiltonien total du système. La moyenne est prise sur l'état sans excitons et sans magnons, déterminé par les conditions

$$B_{\mathbf{n}} | 0 \rangle = B_{\mathbf{m}} | 0 \rangle = \alpha_{\mathbf{k}} | 0 \rangle = \beta_{\mathbf{k}} | 0 \rangle = 0. \qquad (63.18)$$

Utilisons les transformations (63.7), les conditions (63.18) et les relations de commutation des opérateurs:

$$\langle 0 | [B_{\mathbf{n}} b_{\mathbf{m}};\ B_{\mathbf{n}'}^{+} b_{\mathbf{m}'}^{+}] | 0\rangle = \delta_{\mathbf{nn}'} \langle 0 | b_{\mathbf{m}} b_{\mathbf{m}'}^{+} | 0\rangle =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} e^{i(\mathbf{k}_1 \mathbf{m} - \mathbf{k}_2 \mathbf{m}')} \langle 0 | (u_{\mathbf{k}_1} \beta_{\mathbf{k}_1} - v_{\mathbf{k}_1} \alpha_{\mathbf{k}_1}^{+})(u_{\mathbf{k}_2} \beta_{\mathbf{k}_2}^{+} - v_{\mathbf{k}_2} \alpha_{\mathbf{k}_2}) | 0\rangle =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^2 \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{m}')]. \qquad (63.19)$$

Compte tenu de la forme explicite de l'hamiltonien (63.17) et de (63.19), l'équation (63.16) devient

$$(\hbar\tilde{\omega} - E_{ex} - E_0 - \mu_B H_A)\,\langle\langle B_n b_m;\ B_{n'}^+ b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= \delta_{nn'}\,\langle 0 \mid b_m b_{m'}^+ \mid 0\rangle + \frac{E_0}{z}\sum_{\delta}\left[\langle\langle B_n b_{m+\delta}^+;\ B_{n'}^+ b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} + \right.$$

$$\left. + \rho\,\langle\langle B_n b_m b_{n+\delta} b_{n+\delta}^+;\ B_{n'}^+ b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}\right]. \quad (63.20)$$

L'interaction entre les excitons et les magnons fait intervenir dans l'équation (63.20) des fonctions de Green d'ordre plus élevé. En utilisant (E.6), on peut en déduire des équations contenant des fonctions d'ordre encore plus élevé. Pour obtenir un système d'équations fermé, il convient d'introduire des simplifications permettant, à partir des fonctions d'ordre plus élevé, de retrouver les fonctions d'ordre plus bas. Par exemple

$$\langle\langle B_n b_m b_{n+\delta} b_{n+\delta}^+;\ B_{n'}^+ b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} =$$

$$= \langle 0 \mid b_{n+\delta} b_{n+\delta}^+ \mid 0\rangle\,\langle\langle B_n b_m;\ B_{n'}^+ b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} +$$

$$+ \langle 0 \mid b_m b_{n+\delta}^+ \mid 0\rangle\,\langle\langle B_n b_{n+\delta};\ B_{n'}^+ b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}.$$

Pour simplifier les calculs, nous étudierons le cas le plus simple, lorsque l'on peut négliger les interactions entre excitons et magnons. Pour $\rho = 0$, l'équation (63.20) a pour solution

$$G_0(\tilde{\omega}) \equiv \langle\langle B_n b_m;\ B_{n'}^+ b_{m'}^+\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{N}\,\delta_{nn'}\sum_{k}\frac{u_k^2 \exp[ik(m-m')]}{\hbar\tilde{\omega} - E_{ex} - \varepsilon(k)}; \quad (63.21)$$

la sommation sur k s'étend à la première zone de Brillouin.

Si l'on se limite aux interactions entre plus proches voisins, l'énergie des magnons (63.9) devient

$$\varepsilon(k) = 2JS\,[9 - (\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z)^2]^{1/2}, \quad (63.22)$$

où a est la constante du réseau. L'énergie maximale des magnons est 71 cm^{-1}.

Substituant les valeurs (63.15) et (63.21) dans (63.14), et compte tenu de l'identité $(x + i\gamma)^{-1} = \mathcal{P}x^{-1} - i\pi\delta(x)$, on trouve

$$\operatorname{Im}\varepsilon_{xx}(\omega) = \frac{16\pi S}{vN}\sum_{k} u_k^2 \sin^2(k_x a)\,\delta[\hbar\omega - E_{ex} - \varepsilon(k)]. \quad (63.23)$$

Parkinson et Loudon [443] ont montré que, compte tenu de l'interaction exciton-magnon, la fonction de Green (63.21) peut être remplacée par la fonction

$$G(\omega) = \frac{G_0(\omega)}{1 - JS\rho G_0(\omega)}. \quad (63.24)$$

Sur la figure 80 on a représenté la courbe d'absorption expérimentale de la lumière [440, 444] d'un cristal de $RbMnF_3$ au voisinage de 18000 cm^{-1}. Les courbes en pointillé correspondent au calcul de Parkinson et Loudon d'après la formule (63.23) pour $\rho = 0$ et en tenant compte de l'interaction exciton-magnon d'après la formule (63.24) pour $\rho = -0{,}7$.

La théorie de l'absorption exciton-magnon, pour des diélectriques antiferromagnétiques placés dans des champs magnétiques

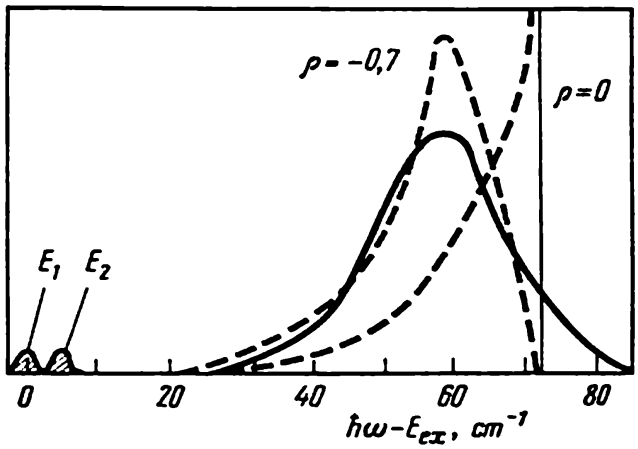


Fig. 80. Courbe d'absorption expérimentale par le cristal de $RbMnF_3$ au voisinage de 18 000 cm^{-1}.

Les courbes en pointillé représentent les résultats des calculs de Parkinson ($\rho = 0$) et Loudon ($\rho = -0{,}7$).

intenses, a été développée par Petrov et Gaididey [419]. Dans un champ magnétique intense $H_0 > \sqrt{H_A H_E}$ les spins des deux sous-réseaux ne sont plus colinéaires ($\vartheta_1 - \vartheta_2 \neq \pi$). Les spins des sous-réseaux magnétiques s'orientent symétriquement par rapport au champ extérieur sous un angle ϑ donné par l'égalité $\cos \vartheta = H_0/2H_E$. Dans ce cas le mécanisme d'absorption à deux particules exciton et magnon s'affaiblit et, à la limite, lorsque $\vartheta = 0$, disparaît complètement, puisque la résultante des projections des spins de deux ions ne se conserve dans les conditions d'excitation que si ces spins sont antiparallèles. Pour tous les antiferromagnétiques dans lesquels la levée d'interdiction par rapport au spin et à la parité est due aux interactions d'échange dans une paire d'ions magnétiques, l'intensité de l'absorption exciton-magnon diminue lorsque le champ magnétique extérieur croît, en suivant la loi

$$J(H_0) = [1 - (H_0/2H_E)^2]^2 J(0).$$

Cette diminution d'intensité fut observée expérimentalement dans le spectre d'absorption exciton-magnon d'un cristal de $FeCO_3$, dans le domaine spectral 25200 à 25400 cm^{-1}, à la température de 20 K par Eremenko et coll. [445].

§ 64. Absorption biexcitonique de la lumière dans les diélectriques antiferromagnétiques

Comme nous l'avons montré plus haut, les excitations électroniques des ions paramagnétiques à orbitales $3d$ incomplètes sont liées à une diminution de leur spin d'une unité. Comme ces transitions présentent souvent un caractère dipolaire magnétique, les transitions optiques à une particule sont peu probables. Dans des diélectriques antiferromagnétiques contenant des ions de ce type, l'absorption plus intense de la lumière est due à l'excitation simultanée par un photon de deux ions paramagnétiques des deux sous-réseaux magnétiques. Ces excitations doubles (exciton-magnon, exciton-exciton) lèvent l'interdiction par rapport au spin, puisque la variation de spin (due à l'excitation) de l'un des ions peut être compensée par la variation de spin d'un ion de l'autre sous-réseau. Cet effet lève aussi l'interdiction par rapport à la parité, et la transition devient autorisée dans le modèle dipolaire électrique.

Les transitions à deux particules sont situées dans la partie ultraviolette du spectre. Elles présentent toute une série de singularités qui les distinguent des transitions à une particule. L'absorption correspondante, à large bande, présente une polarisation très caractéristique. On voit apparaître une interaction entre les quasi-particules (exciton et magnon, ou entre deux excitons) conduisant parfois à la formation d'états liés. Ces états liés se manifestent par des bandes d'absorption discrètes. Ces états liés prennent une grande importance lorsque l'on étudie la cinétique des processus faisant intervenir les quasi-particules considérées.

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'étudier les propriétés des excitations à deux excitons, dans un antiferromagnétique simple à deux sous-réseaux, de structure magnétique colinéaire. Nous noterons par $\mathbf{n}$ et $\mathbf{m}$ la position des ions de spin S, respectivement dirigé parallèlement et antiparallèlement à l'axe d'ordre magnétique.

L'hamiltonien des excitations (excitoniques) à une particule s'écrit

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_{\text{int}}, \tag{64.1}$$

où

$$\mathscr{H}_0 = \sum_f \{\varepsilon(f) [\sum_{\mathbf{n}} B^+_{\mathbf{n}}(f) B_{\mathbf{n}}(f) + \sum_{\mathbf{m}} B^+_{\mathbf{m}}(f) B_{\mathbf{m}}(f)] + \\ + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}_1} M_{\mathbf{n}\mathbf{n}_1}(f) B^+_{\mathbf{n}}(f) B_{\mathbf{n}_1}(f) + \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}_1} M_{\mathbf{m}\mathbf{m}_1}(f) B^+_{\mathbf{m}}(f) B_{\mathbf{m}_1}(f)\} \tag{64.2}$$

est l'opérateur des excitations faisant intervenir un seul exciton; les sous-réseaux magnétiques, à spins colinéaires, sont excités in-

dépendamment, puisque $M^f_{nm} = 0$;

$$\mathscr{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{f, g} \sum_{n, m} \{V^{(1)}_{nm}(f, g) B^+_n(f) B_n(f) B^+_m(g) B_m(g) + V^{(2)}_{nm}(f, g) B^+_n(f) B_n(g) B^+_m(g) B_m(f)\} \quad (64.3)$$

est l'opérateur d'interaction des excitons appartenant aux deux sous-réseaux.

Dans les expressions (64.2), (64.3) les opérateurs de Bose $B^+_n(f)$, $B_n(f)$ caractérisent la création et l'annihilation de l'excitation électronique d'énergie $\varepsilon(f)$ sur l'ion n;

$$M_{nn_1}(f) = \langle \varphi^f_n \varphi^{(0)}_{n_1} | V_{nn_1} | \varphi^f_{n_1} \varphi^{(0)}_n \rangle \quad (64.4)$$

sont les éléments matriciels d'interaction résonante, conduisant à l'échange de l'excitation f entre les ions n et n_1;

$$V^{(1)}_{nm}(f, g) = \langle \varphi^f_n \varphi^g_m | V_{nm} | \varphi^g_m \varphi^f_n \rangle - \langle \varphi^f_n \varphi^{(0)}_m | V_{nm} | \varphi^{(0)}_m \varphi^f_n \rangle - \langle \varphi^{(0)}_n \varphi^g_m | V_{nm} | \varphi^g_m \varphi^{(0)}_n \rangle + \langle \varphi^{(0)}_n \varphi^{(0)}_m | V_{nm} | \varphi^{(0)}_m \varphi^{(0)}_n \rangle \quad (64.5)$$

sont les éléments matriciels correspondant aux interactions « statiques », entre les ions excités;

$$V^{(2)}_{nm}(f, g) = \langle \varphi^f_n \varphi^g_m | V_{nm} | \varphi^f_m \varphi^g_n \rangle \quad (64.6)$$

sont les éléments matriciels d'échange d'excitation entre les ions des différents sous-réseaux.

Les opérateurs $c_\nu(nm)$ et $c^+_\nu(nm)$ correspondant à l'annihilation et à la création d'une paire d'états excités f et $g \neq f$ s'accompagnant d'une variation d'une unité du spin de l'ion correspondant sont définis par l'expression

$$c_\nu(nm) = \frac{1}{\sqrt{2}} [B_n(f) B_m(g) - (-1)^\nu B_n(g) B_m(f)], \quad \nu = 1, 2 \quad (64.7)$$

et par sa conjuguée hermitique. Lorsque le nombre d'excitations est petit, ces opérateurs vérifient les relations de commutation

$$[c_\nu(nm), c^+_\mu(n_1 m_1)] \approx \delta_{\nu\mu} \delta_{nn_1} \delta_{mm_1}. \quad (64.8)$$

Exprimons maintenant l'hamiltonien (64.1) en fonction des opérateurs définis ci-dessus:

$$\mathscr{H} = \sum_{\nu, nm} [\varepsilon(f) + \varepsilon(g) + V_{nm}(\nu)] c^+_\nu(nm) c_\nu(nm) + \sum_{\nu, \mu} \sum_{nm} c^+_\nu(nm) \left[\sum_{n_1} M_{nn}(\nu\mu) c_\mu(n_1 m) + \sum_{m_1} M_{nm_1}(\nu\mu) c_\mu(nm_1)\right]. \quad (64.9)$$

Nous avons introduit les notations suivantes:

$$V_{nm}(\nu) \equiv V^{(1)}_{nm}(f, g) - (-1)^{\nu} V^{(2)}_{nm}(f, g),$$

$$M_{nn_1}(\nu\mu) \equiv M_{nn_1}(f) + (-1)^{\nu+\mu} M_{nn_1}(g), \qquad (64.10)$$

$$M_{mm_1}(\nu\mu) \equiv M_{mm_1}(g) + (-1)^{\nu+\mu} M_{mm_1}(f).$$

D'une manière générale, l'interaction du cristal et d'un rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde $\mathbf{E} = \frac{1}{2}\mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{Qr} - \omega t)$ peut être écrite

$$w(t) = (\mathbf{E}_0 \mathbf{P}_{eff}) \exp[i(\mathbf{Qr} - \omega t)] + \text{c.h.}, \qquad (64.11)$$

où $\mathbf{P}_{eff}$ est le moment électrique effectif de transition du cristal dans l'état excité. Pour beaucoup d'antiferromagnétiques, pour une excitation à un exciton $\mathbf{P}_{eff} = 0$. Par contre pour deux excitations couplées $\mathbf{P}_{eff}$ est différent de zéro, car, au deuxième ordre de la théorie des perturbations [439, 446 à 450], interviennent des états intermédiaires de parité négative. Les opérateurs conduisant à cette transition peuvent être constitués du produit des opérateurs des moments dipolaires électriques de chaque ion par l'opérateur d'interaction coulombienne entre les ions. Pour évaluer l'ordre de grandeur de la force d'oscillateur de la transition couplée correspondante, on multiplie la force d'oscillateur de la transition de l'ion paramagnétique dans l'état correspondant de parité négative ($\sim 10^{-1}$ à 10^{-2}) par le rapport de l'énergie d'échange (~ 100 à $10\ \text{cm}^{-1}$) à l'énergie d'excitation de l'état de parité négative ($\sim 10^5\ \text{cm}^{-1}$). On obtient alors, pour une transition faisant intervenir une paire d'excitons, une force d'oscillateur de l'ordre de $\sim 10^{-3}$ à 10^{-5}.

Dans la représentation par sites, l'opérateur $\mathbf{P}_{eff}$ peut être écrit sous la forme

$$\mathbf{P}_{eff} = \sum_{nm} \mathbf{P}_{nm}(fg)\, c_2^{+}(nm), \qquad (64.12)$$

où $\mathbf{P}_{nm}(fg)$ sont les éléments matriciels vectoriels du moment dipolaire électrique d'une paire d'ions dans des états f et g pairs différents. Ces éléments sont calculés au deuxième ordre de la théorie des perturbations par rapport aux interactions coulombiennes entre paires d'ions. L'état fondamental et l'état excité des ions ont la même parité, c'est pourquoi l'existence de $\mathbf{P}_{nm}$ est due seulement aux états intermédiaires de parité négative. Les interactions conduisant à une valeur non nulle de $\mathbf{P}_{nm}$ dans les états f et g dont le spin diffère de l'état fondamental, sont des interactions d'échange. C'est pourquoi seules les paires d'ions voisins appartenant aux deux sous-réseaux magnétiques contribuent à l'expression (64.12). Dans des cristaux centrosymétriques les moments dipolaires $\mathbf{P}_{nm}$

vérifient les règles de symétrie suivantes:

$$\mathbf{P}_{nm}(fg) = -\mathbf{P}_{mn}(fg) = -\mathbf{P}_{-n,-m}(fg) = -\mathbf{P}_{nm}(gf). \quad (64.13)$$

Par conséquent seules les paires définies par l'opérateur $c_2^+(\mathbf{nm})$ avec $f \neq g$ figurent dans l'opérateur (64.12).

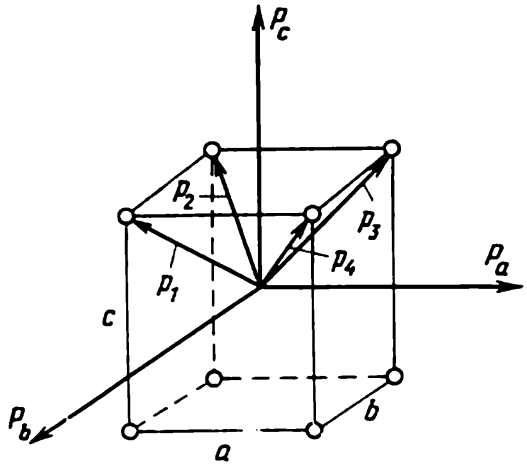


Fig. 81. Positions des ions paramagnétiques dans un antiferromagnétique à deux sous-réseaux.

Les flèches p_1, p_2, p_3, p_4 indiquent les directions des moments dipolaires des excitations d'une paire d'ions. Les flèches P_a, P_b, P_c représentent les directions des moments dipolaires de transition de la maille élémentaire.

La direction du vecteur $\mathbf{P}_{nm}$ dépend de la symétrie du cristal et de la symétrie des fonctions d'onde des excitations électroniques considérées. Dans le cas le plus simple, cette direction coïncide avec celle du vecteur $\mathbf{n} - \mathbf{m}$. Mais la valeur absolue de $\mathbf{P}_{nm}$ peut être considérée comme un paramètre phénoménologique de la théorie.

Etudions par exemple (voir l'article de Gaididey et Loktev [451]) l'absorption biexcitonique de la lumière dans un cristal orthorhombique centré. On a représenté sur la figure 81 la position des ions paramagnétiques. L'axe d'ordre magnétique coïncide avec l'axe c du cristal. Comme $\mathbf{P}_{nm}$ est déterminé par les interactions d'échange, l'absorption de la lumière résultera de l'excitation de deux ions paramagnétiques voisins. L'opérateur d'interaction de la lumière avec une paire (64.11) est

$$w(t) = \sum_{nm} c_2^+(\mathbf{nm})(\mathbf{E}_0\mathbf{P}_{nm}) \exp\{i[\mathbf{Q}(\mathbf{n}+\mathbf{m})/2 - \omega t]\} + \text{c.h.} \quad (64.14)$$

Passons à la représentation excitonique par la transformation

$$c_\nu(\mathbf{nm}) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} c_\nu(\mathbf{kq}) \exp\{i[\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{m})/2 + \mathbf{q}(\mathbf{n}-\mathbf{m})]\}. \quad (64.15)$$

Compte tenu des interactions entre les plus proches voisins, les opérateurs (64.9) et (64.14) deviennent

$$\mathscr{H} = \sum_{\nu,\mathbf{k},\mathbf{q}} E_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})\, c_\nu^+(\mathbf{kq}) c_\nu(\mathbf{kq}) + \\ + \frac{1}{N}\sum_{\nu}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\mathbf{q}_1} V_\nu(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1)\, c_\nu^+(\mathbf{k},\mathbf{q})\, c_\nu(\mathbf{k},\mathbf{q}_1), \quad (64.16)$$

$$w(t) = \sum_{\delta} (P_\delta E_0)\, e^{i\mathbf{q}\delta} c_2^+(\mathbf{Qq})\, e^{-i\omega t} + \text{c.h.} \quad (64.17)$$

Dans ces expressions

$$E_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \varepsilon(f) + \varepsilon(g) + \mathscr{L}_{\mathbf{a}} \cos\frac{(\mathbf{ka})}{2} \cdot \cos(\mathbf{qa}) + \\ + \mathscr{L}_{\mathbf{b}} \cos\frac{(\mathbf{kb})}{2} \cos(\mathbf{qb}) + \mathscr{L}_{\mathbf{c}} \cos\frac{(\mathbf{kc})}{2} \cos(\mathbf{qc}), \quad (64.18)$$

$$V_{\nu}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) = \sum_{\delta} V(\nu)\, e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1)\delta} \quad (V(\nu) \equiv V_{\delta}(\nu)) \quad (64.19)$$

est l'opérateur d'interaction entre les excitations;

$$\mathscr{L}_{\mathbf{l}} = 2(M_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}+\mathbf{l}}(f) + M_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}+\mathbf{l}}(g)), \quad (\mathbf{l} = \mathbf{a},\ \mathbf{b},\ \mathbf{c}) \quad (64.20)$$

représente la somme des demi-largeurs des bandes excitoniques f et g pour des vecteurs d'onde dirigés le long des axes **a**, **b** et **c** du cristal. La sommation dans les expressions (64.19) et (64.20) s'étend aux huit vecteurs δ reliant l'ion central aux ions les plus proches de l'autre sous-réseau magnétique.

L'absorption de lumière par le cristal est caractérisée par la partie imaginaire de la permittivité pour $\mathbf{k} = \mathbf{Q} \approx 0$. Celle-ci est déterminée par l'expression

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \tilde{\omega}) = -\frac{16\pi}{vN} \sum_{\delta,\,\delta_1} \sum_{\mathbf{q},\,\mathbf{q}_1} P^{\alpha}_{\delta} P^{\beta}_{\delta_1} e^{i(\mathbf{q}\delta - \mathbf{q}_1\delta_1)} \operatorname{Im} G(\mathbf{q}\mathbf{q}_1\tilde{\omega}), \quad (64.21)$$

où

$$P_{\delta} \equiv P_{\mathbf{nm}} \text{ pour } \mathbf{n} - \mathbf{m} = \delta, \quad (64.21a)$$

$$G(\mathbf{q}\mathbf{q}_1\tilde{\omega}) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tilde{\omega}t} \langle\langle c_2(\mathbf{q}t);\ c_2^{+}(\mathbf{q}_1 0)\rangle\rangle_t\, dt \quad (64.22)$$

est la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction de Green retardée

$$\langle\langle c_2(\mathbf{q}t);\ c_2^{+}(\mathbf{q}_1 0)\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t) \langle 0 |\, [c_2(\mathbf{q}t);\ c_2^{+}(\mathbf{q}0)]\, | 0\rangle,$$

$$c_2(\mathbf{q}t) = e^{i\mathscr{H}t/\hbar} c_2(\mathbf{q})\, e^{-i\mathscr{H}t/\hbar}.$$

En utilisant l'équation (E.6) des compléments mathématiques et la forme explicite de l'opérateur $\mathscr{H}$ (64.16) nous trouvons l'équation déterminant la fonction (64.22)

$$[\hbar\omega - E_{\mathbf{Q}}(\mathbf{q})]\, G(\mathbf{q}\mathbf{q}_1\omega) = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}_2} V_2(\mathbf{q} - \mathbf{q}_2)\, G(\mathbf{q}_2\mathbf{q}_1\omega). \quad (64.23)$$

Soient $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$, $\mathbf{p}_3$, $\mathbf{p}_4$ les moments dipolaires (64.21a) correspondant à des valeurs de δ respectivement égales à $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$, $(\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$, $(-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$, $(-\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$. A partir de ces vecteurs on peut établir les moments dipolaires dirigés le long des

axes cristallographiques, soit

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_a &= \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4 \text{ le vecteur parallèle à } \mathbf{a};\\ \mathbf{P}_b &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4 \text{ le vecteur parallèle à } \mathbf{b};\\ \mathbf{P}_c &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4 \text{ le vecteur parallèle à } \mathbf{c};\\ \mathbf{p}_1 &- \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4 = 0. \end{aligned} \tag{64.24}$$

Substituons ces valeurs (64.24) dans (64.21). Nous obtenons les valeurs principales de la partie imaginaire du tenseur de permittivité

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{ii}(Q, \tilde{\omega}) = -\frac{8\pi}{v} |P_i|^2 \operatorname{Im} G_i(\tilde{\omega}), \quad i = a, b, c, \tag{64.25}$$

où v est le volume de la maille élémentaire du cristal;

$$G_i(\omega) = \frac{8}{N} \sum_{q, q_1} \Phi_i(q)\, \Phi_i(-q)\, G(qq_1\omega) \exp[i(q-q_1)(a+b+c)/2], \tag{64.26}$$

$$\begin{aligned} \Phi_a(q) &= \sin\frac{(qa)}{2} \cos\frac{(qb)}{2} \cos\frac{(qc)}{2},\\ \Phi_b(q) &= \cos\frac{(qa)}{2} \sin\frac{(qb)}{2} \cos\frac{(qc)}{2}, \qquad (64.27)\\ \Phi_c(q) &= \cos\frac{(qa)}{2} \cos\frac{(qb)}{2} \sin\frac{(qc)}{2}. \end{aligned}$$

Multiplions les deux membres de l'équation (64.23) par le facteur de la fonction $G(qq_1\omega)$ dans l'expression (64.26). Après sommation sur toutes les valeurs de q et de q_1 dans la première zone de Brillouin nous obtenons

$$\begin{aligned} &V(2)\, G_a(\tilde{\omega}) =\\ &= \{1 - V(2)[J_{000} - J_{111} + J_{001} - J_{110} - J_{100} + J_{011} - J_{101} + J_{010}]\}^{-1} - 1,\\ &V(2)\, G_b(\tilde{\omega}) =\\ &= \{1 - V(2)[J_{000} - J_{111} + J_{001} - J_{110} + J_{100} - J_{011} + J_{101} - J_{010}]\}^{-1} - 1,\\ &V(2)\, G_c(\tilde{\omega}) =\\ &\quad = \{1 - V(2)[J_{000} - J_{111} - J_{001} + J_{110} + J_{100} - J_{011} -\\ &\qquad - J_{101} + J_{010}]\}^{-1} - 1, \end{aligned} \tag{64.28}$$

où

$$J_{nmp} \equiv \frac{1}{\pi^3} \int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \frac{\cos nx \cos my \cos pz\, dx\, dy\, dz}{\hbar\tilde{\omega} - E_0 - [\mathscr{L}_a \cos x + \mathscr{L}_b \cos y + \mathscr{L}_c \cos z]}. \tag{64.29}$$

avec

$$E_0 = e(f) + e(g); \quad n, m, p = 0, 1; \quad \tilde{\omega} = \omega + i\gamma.$$

Etudions les expressions générales (64.28) et (64.29) dans deux cas limites.

C a s A. Supposons que la condition $\mathscr{L}_a \gg \mathscr{L}_b, \mathscr{L}_c$ soit réalisée (cristal unidimensionnel). Posons $V(2) = V$, $\mathscr{L}_b = \mathscr{L}_c = 0$, et introduisons les grandeurs sans dimension

$$\alpha \equiv V/\mathscr{L}_a, \quad \xi = (\omega - E_0)/\mathscr{L}_a, \tag{64.30}$$

nous obtenons

$$\mathscr{L}_a G_a(\omega) = g_a(\xi) - \alpha^{-1}, \tag{64.31}$$

$$\mathscr{L}_a G_b(\omega) = g_b(\xi) - \alpha^{-1}, \tag{64.32}$$

où

$$g_a(\xi) = \frac{1}{\alpha - \alpha^2 [I_0 - I_1]}, \quad g_b(\xi) = \frac{1}{\alpha - \alpha^2 [I_0 + I_1]}, \tag{64.33}$$

$$I_n \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos nx\, dx}{\xi - \cos x}, \quad n = 0, 1.$$

Par conséquent

$$I_0 - I_1 = 1 + (1 - \xi) I_0, \quad I_0 + I_1 = -1 + (1 + \xi) I_0, \tag{64.34}$$

$$I_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{dx}{\xi - \cos x} = \begin{cases} -(\xi^2 - 1)^{-1/2}, & \xi < -1, \\ -i(1 - \xi^2)^{-1/2}, & |\xi| < 1, \\ (\xi^2 - 1)^{-1/2}, & \xi > 1. \end{cases} \tag{64.35}$$

Substituons les valeurs (64.34) et (64.35) dans (64.33). Nous obtenons

$$g_a(\xi) = \{\alpha - \alpha^2 [1 + (1 - \xi) I_0]\}^{-1},$$

$$g_b(\xi) = \{\alpha + \alpha^2 [1 - (1 - \xi) I_0]\}^{-1}. \tag{64.36}$$

Pour les fréquences situées dans l'intervalle

$$-|\mathscr{L}_a| \leqslant \omega - E_0 \leqslant |\mathscr{L}_a|, \tag{64.37}$$

la valeur $|\xi| \leqslant 1$. En utilisant l'expression (64.35), nous obtenons les parties imaginaires des fonctions (64.36) et, par suite, celles des fonctions de Green (64.31) et (64.32) déterminant l'absorption d'une

lumière de polarisation a ou b donnée :

$$-\operatorname{Im} g_a = \frac{\sqrt{1-\xi^2}}{(1+\xi)(1-\alpha)^2+\alpha^2(1-\xi)},$$
$$-\operatorname{Im} g_b = \frac{\sqrt{1-\xi^2}}{(1-\xi)(1+\alpha)^2+\alpha^2(1+\xi)}. \tag{64.38}$$

Ces régions (64.38) de large bande d'absorption sont dues à l'émission d'une paire d'excitons libres. L'absorption maximale correspondant aux deux polarisations est obtenue par des valeurs de ξ égales à

$$\xi_a = \frac{2\alpha-1}{2\alpha^2-2\alpha+1}, \qquad \xi_b = \frac{2\alpha+1}{2\alpha^2+2\alpha+1}. \tag{64.39}$$

L'absorption intégrée dans chaque bande à deux particules est proportionnelle à

$$-\int \operatorname{Im} g_a(\xi)\, d(\xi) = \begin{cases} (2\alpha-1)^{-2}, & \alpha(\alpha-1)>0, \\ 1, & \alpha(\alpha-1)<0; \end{cases} \tag{64.40}$$

$$-\int \operatorname{Im} g_b(\xi)\, d(\xi) = \begin{cases} (2\alpha+1)^{-2}, & \alpha(\alpha+1)<0, \\ 1, & \alpha(\alpha+1)>0. \end{cases} \tag{64.41}$$

Parallèlement à cette absorption excitonique à bande large (deux particules) il existe aussi, dans la région $|\xi|>1$, une absorption à une particule correspondant à la formation d'états liés des deux excitons. L'énergie de ces excitons correspond aux pôles de la fonction de Green (64.33) situés sur l'axe réel ξ. Substituant la valeur (64.35) pour $|\xi|>1$ dans (64.33), nous obtenons les conditions définissant un tel état.

La fonction de Green $g_a(\xi)$ a un pôle pour la valeur de ξ suivante :

$$\xi_a^{(0)} = \frac{2\alpha^2}{2\alpha-1} - 1, \tag{64.42}$$

lorsque l'inégalité

$$\alpha(\alpha-1)>0 \tag{64.43}$$

est vérifiée. Dans ces conditions la partie imaginaire cherchée est une fonction delta

$$-\operatorname{Im} g_a(\xi) = \frac{4\alpha(\alpha-1)}{(2\alpha-1)^2}\,\delta(\xi-\xi_a^{(0)}). \tag{64.44}$$

Comparons (64.40) et (64.44). On s'aperçoit que, lorsque l'inégalité (64.43) est satisfaite, il y a simultanément les deux types d'absorption (à une et à deux particules) et l'intensité intégrée sur tout le domaine spectral $-\int \operatorname{Im} g_a(\xi)\, d\xi$ est égale à l'unité. Lorsque $|\alpha| = |V/\mathscr{L}_a|$ augmente, l'intensité intégrée de la bande d'absorption large diminue, et celle de la bande étroite augmente. Lorsque $\alpha(\alpha-1)<0$, on n'observe que la bande large d'absorption (voir (64.40)).

La fonction de Green $g_b(\xi)$, caractérisant l'absorption de lumière polarisée suivant l'axe **b**, a un pôle pour

$$\xi_b^{(0)} = \frac{2\alpha^2}{2\alpha+1} + 1, \tag{64.45}$$

lorsque l'inégalité

$$\alpha(\alpha+1) > 0 \tag{64.46}$$

est vérifiée. La partie imaginaire de la fonction de Green s'exprime au voisinage de ce pôle par

$$-\operatorname{Im} g_b(\xi) = \frac{4\alpha(\alpha+1)}{(2\alpha+1)^2}\delta(\xi - \xi_b^{(0)}). \tag{64.47}$$

Lorsque $|\alpha| = \left|\frac{V}{\mathscr{L}_a}\right| > 1$, les deux conditions (64.43) et (64.46) sont simultanément réalisées. On doit donc observer pour les deux polarisations une bande étroite et une bande large. Les bandes étroites dues aux états liés correspondent aux fréquences

$\hbar\omega = E_0 + \xi_a^{(0)}\mathscr{L}_a$ pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe **a**;

$\hbar\omega = E_0 + \xi_b^{(0)}\mathscr{L}_a$ pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe **b**.

L'absorption large (à deux excitons) occupe l'intervalle de fréquences

$$-|\mathscr{L}_a| \leqslant \hbar\omega - E_0 \leqslant |\mathscr{L}_a|.$$

Cas B. Supposons que l'inégalité $\mathscr{L}_a = \mathscr{L}_b \gg \mathscr{L}_c$ soit vérifiée. On peut alors poser $\mathscr{L}_c \approx 0$ et utiliser les mêmes grandeurs sans dimension (64.30) qu'au cas A. (64.28) devient

$$VG_\perp(\omega) = \{1 - \alpha[I_{00} - I_{11}]\}^{-1} - 1,$$
$$VG_\parallel(\omega) = \{1 - \alpha[I_{00} + I_{11} - 2I_{10}]\}^{-1} - 1, \tag{64.48}$$

où

$$G_\perp(\omega) = G_a(\omega) = G_b(\omega),$$
$$G_\parallel(\omega) = G_c(\omega),$$
$$I_{nm} = \frac{1}{\pi^2}\int_0^\pi\int_0^\pi \frac{\cos nx \cos my\, dx\, dy}{\xi - (\cos x + \cos y)}.$$

Gaididey et Loktev [451] ont montré que dans les régions $|\xi| > 2$, les pôles de la fonction de Green correspondant à la formation d'états liés des paires excitoniques étaient déterminés par les équations

$$\frac{1}{2}\xi E\left(\frac{2}{\xi}\right) - \left(\frac{\xi}{2} - \frac{2}{\xi}\right)K\left(\frac{2}{\xi}\right) = \frac{\pi}{2\alpha} \text{ pour } G_\perp(\xi), \tag{64.49}$$

$$K\left(\frac{2}{\xi}\right) + \frac{\xi}{2}\left[K\left(\frac{2}{\xi}\right) - E\left(\frac{2}{\xi}\right)\right] = \frac{\pi(\alpha+1)}{2\alpha} \text{ pour } G_\parallel(\xi), \tag{64.50}$$

où K et E sont les intégrales elliptiques de première et de deuxième espèce. Pour $|\alpha| > \pi/2$ l'équation (64.49) a pour racine

$$\xi_0^{\perp} = \alpha + \frac{1}{2\alpha} + O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right).$$

La partie imaginaire de la fonction de Green, définissant l'absorption de lumière polarisée perpendiculairement à **c**, a un maximum aigu

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_{\perp}(\omega)\} = \pi \frac{2\alpha^2 - 1}{2\alpha^2} \delta(\xi - \xi_0^{\perp}). \qquad (64.51)$$

La formation d'états excitoniques liés dus à l'absorption de la lumière polarisée parallèlement à **c** dépend donc du signe de α. Si α est négatif, les pôles sont réels lorsque $\alpha < -\pi(\pi - 2)^{-1}$. Si α est positif, les pôles sont toujours situés sur l'axe réel. Lorsque ξ est petit et positif, la position du pôle est donnée par

$$\xi_0^{\parallel} \approx 1 + \exp\left(-\frac{\pi}{2\alpha}\right).$$

Dans ces conditions la partie imaginaire de la fonction de Green est

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_{\parallel}(\omega)\} \approx \frac{\pi^2}{2\alpha} e^{-\pi/2\alpha} \delta(\xi - \xi_0^{\parallel}), \quad 0 < \alpha < 1. \qquad (64.52)$$

Lorsque $|\alpha| > 3$, la position du pôle est donnée par

$$\xi_0^{\parallel} = 1 + \alpha + \frac{1}{2\alpha} + O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right), \quad |\alpha| > 3,$$

et la partie imaginaire de la fonction de Green est définie par l'expression

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_{\parallel}(\omega)\} = \pi\left(1 - \frac{1}{2\alpha^2}\right)\delta(\xi - \xi_0^{\parallel}), \quad |\alpha| > 3. \qquad (64.53)$$

Dans l'intervalle $|\xi| \leqslant 2$, c'est-à-dire pour des fréquences ω vérifiant l'inégalité

$$-2|\mathscr{L}_a| \leqslant \omega - E_0 \leqslant 2|\mathscr{L}_a|,$$

il y a une absorption continue. La distribution relative d'intensité dans les bandes d'absorption peut être exprimée en fonction des intégrales elliptiques

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_{\perp}(\omega)\} = \frac{2\pi^{-1}[K(\xi') - E(\xi')]}{\left[1 - \frac{2\alpha|\xi|}{\pi\xi} E(\xi)\right]^2 + \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^2 [K(\xi') - E(\xi')]^2},$$

$$-\operatorname{Im}\{\mathscr{L}_a G_{\parallel}(\omega)\} = \qquad (64.54)$$

$$= \frac{2\pi^{-1}[\xi K(\xi') + E(\xi')]}{\left\{1 + \alpha - \frac{2\alpha|\xi|}{\pi\xi}[E(\xi) - (\xi + 1) K(\xi)]\right\}^2 + \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^2 [\xi K(\xi') + E(\xi')]^2}$$

avec

$$\xi' \equiv \sqrt{1-\xi^2}.$$

Sur la figure 82 on a représenté le graphe des fonctions (64.54) (en unités arbitraires) pour différentes valeurs de α.

Dans les diélectriques antiferromagnétiques à deux sous-réseaux, les spins des deux sous-réseaux sont antiparallèles. Pour un champ magnétique appliqué H_0 supérieur à la valeur critique $\sqrt{H_A H_E}$ (où H_A est le champ d'anisotropie, H_E le champ d'échange), les spins des ions magnétiques sont symétriques par rapport au champ, et l'angle ϑ formé avec la direction du champ est donné par l'égalité $\cos\vartheta = H_0/2H_E$. La réorientation des spins conduit à une variation du spectre d'excitations élémentaires. On peut avoir des transitions entre les sous-réseaux. L'étude de l'absorption biexcitonique de la lumière en champ fort a été réalisée par Petrov et Loktev [452].

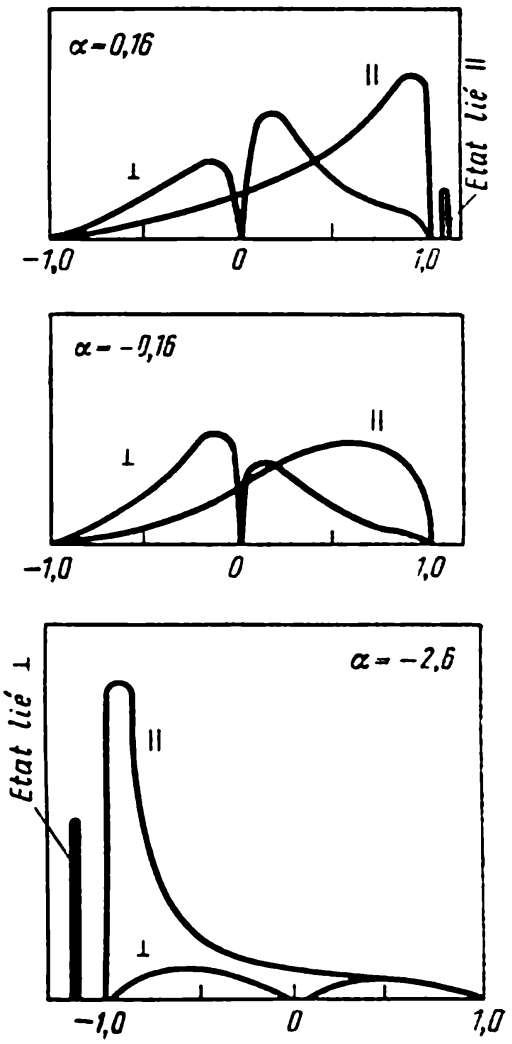


Fig. 82. Courbes d'absorption en lumière polarisée par une paire excitonique et pour différentes valeurs du rapport $\alpha = V/\mathcal{E}_a$.

L'opérateur du moment électrique dipolaire effectif de la paire biexcitonique fg s'écrit dans un champ intense

$$\mathbf{P}_{\text{eff}} = \sin^2\vartheta \sum_{nm} \mathbf{P}_{nm}\,(fg)\,C^+(nm), \tag{64.55}$$

où

$$C^+_{nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[B^+_{n1}(f)\,B^+_{m2}(g) - B^+_{n1}(g)\,B^+_{m2}(f)].$$

En raison du facteur $\sin^2\vartheta$ figurant dans (64.55), l'intensité d'absorption biexcitonique diminue lorsque H_0 croît selon la loi $[1 - (H_0/2H_E)^2]^2$. Pour $H_0 \geqslant H_E$ l'antiferromagnétique passe dans l'état ferromagnétique et l'association des excitations devient impossible. La possibilité de transition de l'excitation entre des sous-réseaux magnétiques différents conduit au doublement du nombre des états liés. La théorie de ce phénomène est développée dans [452].

§ 65. Spectre d'absorption de la lumière par l'oxygène antiferromagnétique

Parmi les cristaux magnétiquement ordonnés, le cristal moléculaire d'oxygène (en dessous de 23 K, modification α) occupe une place particulière. Tout en étant un cristal moléculaire typique, α-oxygène est un antiferromagnétique idéal à deux sous-réseaux.

La molécule d'oxygène O_2 a un groupe de symétrie ponctuelle $D_{\infty h}$. Elle figure parmi les molécules neutres peu nombreuses possédant à l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ un spin égal à l'unité. Les spins des états excités électroniques les plus bas $^1\Delta_g$ (7882 cm^{-1}) et $^1\Sigma_g^+$ (13120 cm^{-1}) sont égaux à zéro. Ces états possèdent la même parité que l'état fondamental. Par conséquent leur excitation optique est interdite pour raison de spin et à cause de la parité. C'est pourquoi pour de faibles pressions, l'intensité d'absorption de la lumière par l'oxygène gazeux est très petite. Les états excités $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ apparaissent en absorption en raison des interactions spin-orbite faibles et d'autres perturbations.

Lorsque la pression augmente, on voit apparaître dans le spectre d'absorption de nouvelles bandes correspondant à l'excitation simultanée d'une paire de molécules, dans les états $\Delta\Delta$, $\Delta\Sigma$, $\Sigma\Sigma$. La preuve de l'existence de cette excitation bimoléculaire est donnée par la dépendance quadratique de l'intensité d'absorption en fonction de la pression du gaz. A l'état liquide et à l'état cristallin, ces transitions bimoléculaires sont prépondérantes. Prikhotko et ses collaborateurs [453 à 456] ont interprété avec succès les spectres de l'oxygène, plus particulièrement de sa modification cristalline (antiferromagnétique) α.

Dans les spectres d'absorption de la phase antiferromagnétique de l'oxygène à basse température, on voit apparaître des bandes liées à l'excitation simultanée de deux molécules appartenant à deux sous-réseaux magnétiques. Dans ces conditions, l'interdiction liée au spin et à la parité disparaît. Dans ce paragraphe, en nous servant des travaux de Gaididey et Loktev [457, 458], nous nous proposons d'étudier théoriquement ces excitations bimoléculaires.

Le cristal d'oxygène alpha a un groupe d'espace de symétrie C_{2h}^3. Les molécules d'oxygène sont situées dans le plan de clivage (plan **ab**), et occupent les sommets et les centres des faces de la maille monoclinique. L'axe de la molécule est perpendiculaire à l'axe monoclinique. Les spins moléculaires sont dirigés parallèlement et antiparallèlement à l'axe monoclinique.

Le groupe de symétrie locale de la molécule d'oxygène dans le cristal est C_{2h}. Les états moléculaires $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ se réduisent dans le cristal aux états locaux correspondant aux représentations irréductibles ^3B_g, $A_g + B_g$ et A_g du groupe de symétrie C_{2h}.

Les interactions entre les états excités résultant des variations du spin moléculaire, présentent un caractère d'échange. C'est pourquoi, dans ces états excités bimoléculaires ne participent que les paires de molécules voisines situées dans le plan de clivage. La distance entre molécules voisines situées dans ce plan mais appartenant à deux sous-réseaux magnétiques est 3,2 Å, et la distance minimale entre les molécules appartenant à deux plans différents est 4,2 Å. Ainsi les propriétés optiques de l'oxygène cristallisé sont déterminées par des structures bidimensionnelles en interaction faible.

Dans chaque plan de clivage il peut y avoir quatre types d'excitations couplées *fg*. Celles-ci correspondent au couplage des excitations électroniques des molécules occupant le centre d'une face **ab** aux molécules placées aux sommets de cette même face mais appartenant à l'autre sous-réseau magnétique. Pour chaque ensemble d'excitations paires *fg* on peut construire des fonctions d'onde paires et impaires par rapport au centre d'inversion du système de deux molécules concernées (voir § 64). Seules les fonctions impaires participent à l'absorption de la lumière. A partir des quatre fonctions impaires relatives aux paires moléculaires 01, 02, 03, 04, on peut construire quatre combinaisons linéaires se transformant selon les différentes représentations irréductibles du groupe facteur C_{2h}. Deux d'entre elles caractérisent l'absorption dipolaire électrique: A_u et B_u. La première correspond à une lumière polarisée parallèlement à l'axe monoclinique, l'autre transversalement à cet axe.

Gaididey et Loktev ont étudié la distribution d'intensité dans les bandes d'absorption correspondant aux excitations bimoléculaires du cristal d'oxygène alpha [457, 458]. Nous présentons plus bas les principaux résultats de ces recherches.

Soit une paire moléculaire, dont les molécules sont situées respectivement aux points **n** et **m** du premier et du second sous-réseau magnétique. Cette excitation bimoléculaire peut être décrite par les opérateurs de création C^+ (**nm**) et d'annihilation C (**nm**) de la paire d'excitations. Les opérateurs concernés peuvent être exprimés en fonction des opérateurs $B_{\mathbf{n}}(f)$ et $B_{\mathbf{m}}(g)$ des excitations monomoléculaires *)

$$C(\mathbf{nm}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [B_{\mathbf{n}}(f)\, B_{\mathbf{m}}(g) - B_{\mathbf{n}}(g)\, B_{\mathbf{m}}(f)]. \qquad (65.1)$$

Lorsque le nombre d'excitations du cristal est petit, ces opérateurs vérifient les relations de commutation

$$[C(\mathbf{nm}),\ C^+(\mathbf{n'm'})] = \delta_{\mathbf{nn'}}\delta_{\mathbf{mm'}}.$$

*) Les opérateurs correspondant à une combinaison symétrique d'excitations monomoléculaires sont optiquement inactifs. Pour des excitations de grande longueur d'onde, ils ne se mélangent pas aux opérateurs (65.1). C'est pour cela que nous ne les avons pas écrits.

L'hamiltonien de la paire d'excitations s'écrit

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}} [\varepsilon_0 + V_{\mathbf{nm}}]\, C^+(\mathbf{nm})\, C(\mathbf{nm}) +$$

$$+ \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{n}',\,\mathbf{m}} M_{\mathbf{nn}'} C^+(\mathbf{nm})\, C(\mathbf{n}'\mathbf{m}) + \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m},\,\mathbf{m}'} M_{\mathbf{mm}'} C^+(\mathbf{nm})\, C(\mathbf{nm}'), \quad (65.2)$$

où $\varepsilon_0 = \varepsilon_f + \varepsilon_g$ est l'énergie d'excitation d'une paire localisée; $V_{\mathbf{nm}}$ l'énergie d'interaction entre les molécules excitées;

$$M_{\mathbf{nn}'} = M^f_{\mathbf{nn}'} + M^g_{\mathbf{nn}'}, \quad M_{\mathbf{mm}'} = M^f_{\mathbf{mm}'} + M^g_{\mathbf{mm}'},$$

$M^f_{\mathbf{nn}'}$ sont les éléments matriciels de transfert de l'excitation f entre les molécules $\mathbf{n}$ et $\mathbf{n}'$ relatives à un même sous-réseau.

Séparons le mouvement du centre de gravité de la paire en utilisant la transformation

$$C(\mathbf{nm}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} C(\mathbf{k},\ \mathbf{n}-\mathbf{m}) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})/2], \quad (65.3)$$

l'hamiltonien devient alors

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{H}_{\mathbf{k}}$$

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{n}} (\varepsilon_0 + V_{\mathbf{n}0})\, C^+(\mathbf{k},\ \mathbf{n})\, C(\mathbf{k},\ \mathbf{n}) +$$

$$+ 2 \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}} C^+(\mathbf{k},\ \mathbf{n})\, C(\mathbf{k},\ \mathbf{m}) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n}-\mathbf{m})/2]. \quad (65.4)$$

Cette expression montre que le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est une intégrale de mouvement. Dans ce qui suit nous étudierons seulement les excitations de grande longueur d'onde, c'est pourquoi nous poserons $\mathbf{k} \approx 0$. On peut alors écrire

$$\mathcal{H}_{\mathbf{k}} = \mathcal{H}_0 + W, \quad (65.5)$$

où

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{n},\,\mathbf{m}} C^+_{\mathbf{n}} [\varepsilon_0 \delta_{\mathbf{nm}} + M_{\mathbf{nm}}] C_{\mathbf{m}}, \quad C_{\mathbf{n}} \equiv C(0,\ \mathbf{n}), \quad (65.6)$$

$$W = \sum_{\mathbf{n}} V_{\mathbf{n}0} C^+_{\mathbf{n}} C_{\mathbf{n}}. \quad (65.7)$$

Les fonctions propres orthonormées de l'hamiltonien $\mathcal{H}_0$, ne tenant pas compte des interactions entre les deux excitons de la paire s'écrivent

$$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} C^+_{\mathbf{n}} |0\rangle, \quad (65.8)$$

où $|0\rangle$ représente l'état sans excitons. Ces fonctions correspondent à l'énergie

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = \varepsilon_0 + \sum_{\mathbf{n}-\mathbf{m}} M_{\mathbf{nm}} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{n}-\mathbf{m})]. \quad (65.9)$$

L'élément matriciel de l'opérateur d'interaction (65.7) sur l'ensemble des fonctions (65.8) s'exprime directement en fonction de V_{n0} :

$$W_{nm} = \delta_{nm} V_{n0}. \tag{65.10}$$

Pour calculer l'énergie des excitations élémentaires bimoléculaires, il convient d'utiliser l'équation de Dyson pour la fonction de Green $G_{nm}(\tilde{E})$ correspondant à l'opérateur (65.5). Selon les compléments mathématiques (paragraphe F) la formule (F.10) (équation de Dyson)

$$G_{nm}(\tilde{E}) = G^{(0)}_{nm}(\tilde{E}) + \sum_{p} G^{(0)}_{np} V_{p0} G_{pm}(\tilde{E}), \tag{65.11}$$

où $\tilde{E} = E + i\eta$, $(\eta \to +0)$, $G^{(0)}_{nm}(\tilde{E})$ est la fonction de Green de l'opérateur $\mathscr{H}_0$. Elle s'écrit par conséquent

$$G^{(0)}_{nm}(\tilde{E}) = \sum_{q} \frac{\exp[iq(n-m)]}{\tilde{E} - \varepsilon_q}. \tag{65.12}$$

Compte tenu du transfert d'excitation électronique entre les molécules paramagnétiques les plus proches du plan **ab**, l'énergie (65.9) de la paire s'exprime par la formule

$$\varepsilon_q = \varepsilon_0 + L_a \cos \mathbf{qa} + L_b \cos \mathbf{qb},$$

où $L_a = 2M_{n,\,n+a}$, $L_b = 2M_{n,\,n+b}$, **a** et **b** sont les vecteurs de base de la maille élémentaire.

Remplaçons les indices **n** et **m** par des simples numéros caractérisant la molécule concernée. L'équation (65.11) devient, dans l'approximation des plus proches voisins, le système suivant :

$$\begin{aligned}
G_{00} &= G^{(0)}_{00} + V[I_{00}G_{00} + I_{10}G_{10} + I_{01}G_{01} + I_{11}G_{11}],\\
G_{10} &= G^{(0)}_{10} + V[I_{10}G_{00} + I_{00}G_{10} + I_{11}G_{01} + I_{01}G_{11}],\\
G_{01} &= G^{(0)}_{01} + V[I_{01}G_{00} + I_{11}G_{10} + I_{00}G_{01} + I_{10}G_{11}],\\
G_{11} &= G^{(0)}_{11} + V[I_{11}G_{00} + I_{01}G_{10} + I_{10}G_{01} + I_{00}G_{11}],
\end{aligned} \tag{65.13}$$

où $V = V_{01} = V_{10} = V_{20} = \ldots$ représente les interactions entre molécules excitées voisines,

$$I_{nm} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos nx \cos my \, dx \, dy}{E - \varepsilon_0 - [L_a \cos x + L_b \cos y]}. \tag{65.14}$$

Le système d'équations (65.13) admet pour solutions

$$G\begin{pmatrix}1\\2\\3\\4\end{pmatrix} = \frac{1}{V} + \frac{1}{V}\left\{1 - V\begin{bmatrix} + & + & + \\ - & - & + \\ + & - & - \\ - & + & - \end{bmatrix} \begin{matrix} \\ I_{00} \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ I_{10} \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ I_{01} \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ I_{11} \\ \\ \end{matrix}\right\}^{-1}. \tag{65.15}$$

Les pôles de la fonction (65.15), placés sur l'axe réel E, déterminent l'énergie des excitations bimoléculaires. Les excitations correspondant aux fonctions G_1 et G_2 ont la même symétrie que les représentations irréductibles A_g et B_g du groupe facteur C_{2h} du cristal. Elles n'apparaissent donc pas dans le spectre d'absorption. Les pôles des fonctions G_3 et G_4 déterminent des excitations de symétries respectives A_u et B_u. Elles apparaissent donc dans le spectre suivant les polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe monoclinique. Pour étudier les pôles de G_3 et G_4, définissons les paramètres sans dimension

$$\xi = \frac{E - e_0}{L}, \quad \beta = \frac{L_a}{L}, \quad \gamma = \frac{L_b}{L}, \quad \alpha = \frac{V}{L}, \tag{65.16}$$

où $L = \sqrt{L_a^2 + L_b^2}$. Nous prendrons $\beta \geqslant \gamma > 0$. Pour calculer les pôles de G_3 et G_4, il faut résoudre l'équation

$$\frac{|\xi|[E-(1-\zeta^2)K]}{\xi\zeta} \pm \frac{\Phi(\Theta, \zeta)}{\cos\theta} = \frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{\gamma}{\beta}}\frac{\beta \pm \alpha}{\alpha}. \tag{65.17}$$

Dans cette expression nous avons utilisé les notations

$$\zeta = \sqrt{\frac{4\beta\gamma}{\xi^2 - (\beta-\gamma)^2}}, \quad \cos\theta = \frac{2\sqrt{\beta\gamma}}{\beta+\gamma},$$

$$\Phi(\Theta, \zeta) = \frac{\pi}{2} - F\left(\frac{\pi}{2}, \zeta\right) E(\Theta, \sqrt{1-\zeta^2}) -$$

$$-\left[E\left(\frac{\pi}{2}, \zeta\right) - F\left(\frac{\pi}{2}, \zeta\right)\right] F(\Theta, \sqrt{1-\zeta^2}),$$

où $E(\Theta, \zeta')$ et $F(\Theta, \zeta')$ sont les intégrales elliptiques incomplètes de première et de deuxième espèce ($\zeta' \equiv \sqrt{1-\zeta^2}$).

Lorsque

$$\alpha < -\beta\left(1 - \frac{2}{\pi}\frac{\varphi - \sin\varphi}{1-\cos\varphi}\right)^{-1} \quad \text{pour} \quad G_3,$$

$$\alpha < -\beta\left(\frac{2}{\pi}\frac{\varphi - \sin\varphi}{1-\cos\varphi} - 1\right)^{-1} \quad \text{pour} \quad G_4,$$

l'équation (65.17) admet des solutions correspondant aux états liés de la paire d'excitations; ces états sont situés dans le domaine $\xi < -(\beta + \gamma)$. Les pôles sont situés dans l'intervalle $\xi > \beta + \gamma$, lorsque les conditions

$$\alpha > \beta\left(\frac{2}{\pi}\frac{\varphi + \sin\varphi}{1-\cos\varphi} - 1\right)^{-1} \quad \text{pour} \quad G_3,$$

$$\alpha > \beta\left(1 - \frac{2}{\pi}\frac{\varphi - \sin\varphi}{1-\cos\varphi}\right)^{-1} \quad \text{pour} \quad G_4$$

sont satisfaites. Dans ces inégalités, l'angle φ est défini par l'égalité $\operatorname{tg}\varphi = \sqrt{\gamma/\beta}$.

Pour $|\alpha| \gg \beta + \gamma$ les états liés correspondent aux valeurs

$$\xi_{3,4} \equiv \frac{E_{3,4} - e_0}{L} = \alpha \pm \frac{\beta - \gamma}{2} + \frac{\beta^2 + \gamma^2}{4\alpha} + \ldots$$

Les états liés des excitations bimoléculaires correspondent à une valeur déterminée du vecteur d'onde **k**. Par conséquent ils se rapportent à des excitations collectives « à une particule » du cristal. Ils ont une polarisation perpendiculaire l'un par rapport à l'autre et ils sont séparés par une énergie $|E_3 - E_4| = (\beta - \gamma) L$. Cet éclatement est une propriété caractéristique des excitations bimoléculaires. Il fut découvert expérimentalement par Prikhotko et coll. [456] en étudiant le spectre d'absorption de l'oxygène α à 1,3 K. Les fréquences des excitations bimoléculaires observées $2^3\Sigma_g^- \to \Sigma\Delta$ sont 10891 et 20895 cm^{-1}.

Dans le domaine $-(\beta + \gamma) \leqslant \xi \leqslant \beta + \gamma$ les fonctions G_3 et G_4 sont complexes. Leurs parties imaginaires déterminent une absorption à bande large correspondant à deux excitations moléculaires séparées et deux états excitoniques relatifs à chaque sous-réseau magnétique.

CHAPITRE XIV

DIFFUSION DE LA LUMIÈRE ET LUMINESCENCE DES CRISTAUX

§ 66. Les différentes composantes de l'émission secondaire des cristaux

Lorsque la lumière entre en interaction avec un corps cristallin de nombreux phénomènes peuvent se produire : 1) l'énergie des photons se transforme partiellement ou complètement en énergie d'agitation thermique ; 2) la lumière provoque dans le solide des réactions photochimiques ; 3) le cristal émet des photons de même fréquence ou de fréquence différente. La transformation de l'énergie lumineuse dans le cristal est habituellement liée au transport de cette énergie d'une région du cristal à une autre. Ce déplacement est assuré en partie par des processus de réabsorption et surtout par les excitons de Frenkel dans les cristaux moléculaires, et par les excitons de Wannier-Mott, les électrons et les trous dans les semi-conducteurs et les diélectriques.

On peut obtenir l'excitation du cristal en le soumettant soit à un flux de photons, soit à un flux de particules chargées. Le mouvement des particules chargées dans le cristal s'accompagne d'un rayonnement de freinage, et, dans le cas d'électrons rapides, de rayonnement de Cerenkov.

Dans ce paragraphe nous étudierons seulement l'émission due à l'excitation par voie optique. On convient maintenant d'appeler *émission secondaire* toutes les formes d'émission apparaissant dans les cristaux et les molécules par excitation optique [459, 460]. L'émission secondaire se subdivise en : 1) *diffusion Rayleigh* (sans variation de fréquence) ; 2) *diffusion combinatoire ou Raman* (lorsqu'il y a variation de fréquence) ; 3) *luminescence* ; 4) *luminescence chaude* ; 4) *émission résonante ou Raman de résonance*. Il convient aussi d'y rattacher les phénomènes de réflexion de la lumière sur le cristal, puisqu'ils s'accompagnent d'une pénétration partielle de la lumière dans le cristal et, par suite, reflètent les caractéristiques des états excités du cristal.

Dans la plupart des cas, les différentes sortes d'émission secondaire peuvent être relativement bien séparées, mettant ainsi en évidence le mécanisme des processus à l'origine de l'émission. Dans certains cas, cette séparation en différentes composantes est difficile, voire impossible par principe.

Lorsque l'énergie de la lumière coïncide avec la région de transparence du cristal, l'interaction de l'onde lumineuse avec la matière fait apparaître une diffusion avec ou sans variation de fréquence. En théorie les processus de diffusion sont considérés comme des processus de second ordre, parce qu'ils font intervenir des états intermédiaires virtuels. En diffusion Rayleigh, les processus d'absorption et d'émission sont liés de manière cohérente. Dans le formalisme quantique ce processus peut être exprimé comme la collision élastique d'un photon et du cristal. La diffusion Raman serait représentée par la collision inélastique du photon incident avec les phonons du cristal. Puisque la fréquence varie, la cohérence n'est pas respectée, mais les rapports cinématiques traduits par les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion sont encore valables.

Lorsque la lumière excite, dans le cristal, des états électroniques réels, ou des états vibroniques réels, après absorption du photon incident, le système reste un certain temps (durée de vie moyenne τ) dans cet état. Les processus d'absorption et d'émission deviennent alors indépendants. La durée de vie moyenne τ détermine la diminution exponentielle de l'intensité d'émission ($I(t) = I(0) \exp(-t/\tau)$ au cours du temps. Elle est due à l'interaction des degrés de liberté électroniques et électro-vibratoires avec d'autres degrés de liberté du cristal et le rayonnement électromagnétique du vide.

L'interaction avec ce champ de rayonnement du vide est caractérisée par la *durée de vie radiative* τ_r. L'inverse de cette grandeur est liée à la probabilité d'émission spontanée d'un photon par unité de temps. Cette émission est appelée *luminescence*. Par émission d'un photon, le système passe dans un état énergétique inférieur, en particulier dans l'état fondamental.

Dans les corps luminescents, une partie importante de l'énergie absorbée n'est pas dégradée en chaleur, mais est réémise sous forme de lumière. Ces corps peuvent être considérés comme des transformateurs de lumière, faisant passer le rayonnement d'une fréquence à une autre fréquence. En particulier, les corps luminescents permettent de transformer les rayons lumineux ultraviolets invisibles en lumière visible. Ce phénomène est largement utilisé dans la pratique courante.

Parallèlement à la luminescence, chaque corps chauffé à une température déterminée, émet des photons dus aux mouvements thermiques désordonnés des charges. L'intensité de cette *émission thermique non structurée* est proportionnelle à la quatrième puissance de la température. La composition spectrale de l'émission est également déterminée par la température. Afin de bien séparer les phénomènes de luminescence de l'émission thermique, Vavilov [461] proposa la définition suivante : « On appelle luminescence dans un domaine spectral donné, l'émission restante après déduction de

l'émission thermique. La durée de cette émission excédentaire doit être finie et supérieure à la période des oscillations lumineuses.»

La durée de l'émission peut être réduite par des modifications des conditions extérieures; cette réduction est appelée *extinction de la luminescence*. L'extinction est un moyen de reconnaître la luminescence. Stépanov et Apanassévitch [462] proposent d'appeler luminescence une photoémission, dans laquelle l'absorption et l'émission des photons sont séparées par quelques processus intermédiaires. Les processus intermédiaires peuvent consister en des transitions optiques ou non optiques entre sous-niveaux excités.

La luminescence se subdivise en fluorescence et phosphorescence. La *fluorescence* résulte de transitions dipolaires électriques entre états de même multiplicité (de même spin). La durée de vie radiative de la fluorescence est égale à 10^{-7}-10^{-9} s. La *phosphorescence* est l'émission accompagnant des transitions entre états de multiplicités différentes. A cause de l'interdiction de spin, la durée de vie radiative de la phosphorescence est des millions de fois plus longue que celle de la fluorescence correspondant à des transitions analogues mais de spins différents.

Parallèlement à l'émission, caractérisée par la durée de vie τ_r, il peut y avoir des transitions non radiatives vers des états d'énergie inférieure (en particulier vers l'état fondamental). Les transitions non radiatives sont caractérisées par les temps de relaxation τ_T. Les processus de relaxation diminuent la durée de vie totale de l'état

$$\tau = \frac{\tau_r \tau_T}{\tau_r + \tau_T}.$$

L'émission représente une partie de l'énergie d'excitation égale à τ/τ_r, le restant (τ/τ_T) est transformé en chaleur. Lorsque la condition $\tau_r \gg \tau_T$ est réalisée, le cristal n'émet pas de radiations: l'énergie lumineuse se transforme en chaleur.

Une propriété remarquable des cristaux luminescents est représentée par les conditions

$$\left.\begin{aligned} &\tau_r\,(f_i \to f_0) > \tau_T\,(f_i \to f_0),\ E_{f_i} > E_{f_0},\ i = 1, 2, \ldots, \\ &\tau_r\,(f_0 \to g) < \tau_T\,(f_0 \to g), \end{aligned}\right\} \qquad (66.1)$$

où f_0 est l'un des niveaux électroniques d'énergie la plus basse, ce niveau étant séparé de l'état fondamental (g) par une barrière énergétique nettement supérieure à l'énergie d'agitation thermique.

Lorsque les conditions (66.1) sont vérifiées, une distribution de quasi-équilibre s'établit entre les états f_0, f_1, f_2 ... d'énergies $E(f_0) < E(f_1) < E(f_2) < \ldots$ Cette distribution est déterminée par la température du cristal: elle suit la loi de Boltzmann

$$\frac{W(f_i)}{W(f_0)} = \exp\left(-\frac{E(f_i) - E(f_0)}{kT}\right). \qquad (66.2)$$

Pour des températures très basses, l'émission se produit à partir de l'état f_0. L'émission correspondante est appelée *luminescence thermalisée*. Cependant cette thermalisation n'est pas réalisée par rapport à l'état fondamental, mais par rapport à un état excité f_0 situé plusieurs électrons-volts au-dessus de l'état fondamental.

L'excitation électronique peut renfermer une énergie dix ou cent fois supérieure à l'énergie d'agitation thermique, pendant une durée assez longue. Les particularités de cette « isolation » sont déterminées par la structure électronique des éléments déterminant l'émission (atomes de terres rares, molécules aromatiques, etc.). La durée de l'émission lumineuse varie largement selon les substances et les conditions: depuis un milliardième de seconde pour les atomes et les molécules jusqu'à plusieurs heures ou plusieurs jours pour les cristallophosphores.

Lorsque la durée de vie radiative devient égale au temps de relaxation, la distribution de quasi-équilibre ne peut s'établir complètement. L'émission provient d'un certain nombre d'états excités; cette émission s'appelle *luminescence chaude*.

Les diffusions Rayleigh et Raman de la lumière sont habituellement étudiées à l'aide d'un rayonnement monochromatique intense dont la fréquence tombe dans une région de transparence du cristal. Dans ces conditions le spectre de diffusion se trouve loin du spectre de luminescence, dont on le distingue facilement. L'intensité de diffusion est très faible. Cependant au fur et à mesure que la fréquence d'excitation se rapproche de la résonance, l'intensité de diffusion augmente fortement [463, 464].

Les diffusions Rayleigh et Raman de résonance diffèrent peu de la luminescence (si l'on n'utilise pas la définition de la luminescence donnée par Stépanov). Heitler ([465], § 20) a montré que la nature de l'émission Rayleigh résonante sur un niveau de largeur γ dépendait de la composition spectrale de la lumière incidente. Lorsque le système est irradié par une lumière à spectre continu dans le domaine γ, on observe une luminescence résonante, c'est-à-dire la présence de deux phénomènes indépendants: absorption, puis émission ultérieure de lumière dont la distribution spectrale correspond à la largeur du niveau quantique γ du système. Lorsque le système est irradié par une lumière monochromatique de largeur $\gamma_0 \ll \gamma$, la raie d'émission possède la même largeur γ_0 et la même forme que la lumière incidente. Dans ce cas l'absorption et l'émission forment un processus cohérent à un photon. Le système quantique « se souvient » du photon absorbé. Dans ces conditions, au moment de l'interaction avec la lumière, l'énergie du système quantique ne possède pas de valeur bien déterminée. Ainsi, dans le processus de fluorescence résonante, on ne peut dire dans quel état (fondamental ou excité) se trouve la molécule. C'est seulement lorsque l'état quantique de la molécule est bien déterminé que la largeur du spectre

d'émission peut être supérieure ou égale à la largeur de l'état considéré γ. Ces conditions peuvent être réalisées en mesurant l'émission pendant un temps petit par rapport à la durée de vie $1/\gamma$. Dans le processus d'absorption et d'émission, lorsque la molécule est dans l'état excité, ces deux processus deviennent indépendants et le rayonnement émis a une largeur propre.

Nous appellerons luminescence l'émission secondaire après déduction de l'émission thermique, s'accompagnant d'une transition du système quantique depuis un état quantique déterminé réel (de durée de vie finie supérieure à la durée de vie du photon) vers un état d'énergie inférieure. Les processus d'absorption et de luminescence sont indépendants et ne sont pas cohérents. Ils ne sont même pas liés cinématiquement par les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. La distribution spectrale de la luminescence est due à la nature (largeur, etc.) et à la distribution énergétique des niveaux électroniques concernés par la transition. La définition de la luminescence donnée par Stépanov et Apanassévitch [462] est un cas particulier de cette définition.

Comme l'indice de réfraction, pour des fréquences voisines de la résonance, atteint des valeurs élevées, l'émission secondaire effectue de multiples réflexions avant de quitter le cristal. A cause des phénomènes de réabsorption et de diffusion Raman sur les phonons (très probables au voisinage de la résonance) la distribution spectrale de l'émission secondaire peut dépendre des dimensions du cristal. A basse température, la diffusion s'accompagne surtout d'une émission de phonons. Par conséquant l'intensité du rayonnement émis, correspondant à la transition sans phonons, diminue, et l'intensité des composantes Stokes augmente. Lorsque la température croît, les effets dus à la diffusion combinatoire des photons diminuent. Ceci résulte de compensations par des transitions polaritoniques inverses, liées au renforcement des composantes anti-Stokes: ces transitions correspondent au passage d'une énergie $E < E_0$ aux énergies $E \geqslant E_0$ voisines du bord de la bande excitonique caractérisée par une grande densité d'états.

Les diffusions Rayleigh et Raman sont des processus dans lesquels les états excités du cristal interviennent à l'état virtuel (même lors de la résonance). Dans la diffusion Rayleigh, les processus d'absorption et d'émission sont liés de manière cohérente. La diffusion Rayleigh apparaît comme un seul processus de diffusion élastique des photons sur le cristal. L'étude des interactions du photon et du cristal par la théorie des perturbations fait intervenir des états intermédiaires virtuels. Ces états virtuels n'indiquent en rien que le système passe réellement dans un état excité. D'après la théorie des perturbations, la fonction d'onde du cristal en interaction avec le photon se présente sous la forme d'une superposition des fonctions d'ondes d'états excités propres de l'hamiltonien non perturbé. Ce-

pendant on peut développer la même fonction sur n'importe quel autre système complet de fonctions orthonormées, définies sur le même espace de variables indépendantes. Aucun terme de la superposition n'a de signification en soi.

La distribution spectrale de l'émission due à la diffusion élastique correspond à la distribution spectrale des photons dans le faisceau lumineux incident. Dans la diffusion Raman la fréquence du photon varie, c'est-à-dire une diffusion inélastique du photon se produit sur les excitations élémentaires (créées ou absorbées) du cristal: phonons, polaritons, magnons, etc. La distribution d'intensité de l'émission est différente de la distribution spectrale du faisceau incident puisqu'elle reflète les propriétés des excitations réelles du cristal. Lorsque la lumière incidente est monochromatique, la distribution spectrale de la diffusion Raman est déterminée par la distribution spectrale et la largeur des excitations élémentaires créées (ou absorbées) dans le cristal. La description théorique de la diffusion élastique ne fait pas intervenir la largeur des niveaux intermédiaires.

Lorsqu'on étudie théoriquement le processus de diffusion Raman, il ne faut pas oublier que dans le cristal les photons tombant dans son domaine de transparence, se présentent en réalité sous la forme de polaritons. Lors de la diffusion Raman, le polariton perd ou acquiert une certaine énergie. Il se déplace donc par sauts le long de la branche polaritonique (voir fig. 68) caractérisant la dispersion du polariton. C'est pourquoi l'émission résultant de ce processus est parfois appelée improprement « luminescence à partir d'états polaritoniques ». En réalité, cette émission ne présente pas les propriétés générales d'une émission luminescente. Elle apparaît comme le résultat de la diffusion Raman des polaritons à l'intérieur du cristal. La durée de vie de cette émission correspond approximativement au temps mis par le photon de même fréquence pour traverser le cristal.

Comme nous l'avons déjà remarqué plus haut, le processus de diffusion Raman peut aussi accompagner la luminescence. La théorie de ce phénomène a été développée par Miasnikov [466], Miasnikov et Fomine [467, 468] et par Sumi [469, 470] (voir § 67.2). Les polaritons de fréquence ω_0, voisine du bord de la bande excitonique, peuvent, au cours de leur déplacement dans le cristal, prendre ou communiquer de l'énergie $\hbar\Omega_i$ aux phonons du réseau. A basse température, la perte d'énergie est prépondérante. Comme l'énergie des photons émis par luminescence diffère peu de l'énergie du niveau électronique excité, la probabilité de cette diffusion Raman est notablement supérieure à ce qu'elle serait si la fréquence de la lumière incidente était éloignée de celle de la transition quantique.

En plus des photons de fréquence $\omega_0 - \Omega_i$, résultant de la diffusion Raman, le cristal peut émettre aussi des photons de même

fréquence correspondant aux transitions quantiques de l'état excité à un sous-niveau vibratoire de l'état électronique fondamental. Dans ce cas, l'état excitonique formé se dissocie en un photon de fréquence $\omega_0 - \Omega_i$ et un phonon de fréquence Ω_i (transition à deux particules). Le photon qui apparaît n'est pas lié de manière cohérente à l'exciton. La probabilité de tels processus ne dépend pas des dimensions du cristal. Quant à la probabilité d'émission des photons issus de la diffusion Raman, elle augmente lorsque les dimensions du cristal augmentent, puisque le chemin parcouru par les photons à l'intérieur du cristal augmente.

L'importance relative de ces deux processus dépend du type de cristal et de la température. En particulier, pour des cristaux impurs, la luminescence part des états quantiques liés aux impuretés (voir § 68). Dans ce cas le rôle fondamental est joué par des processus à deux particules.

La plupart des résultats expérimentaux montrent que la distribution spectrale de la luminescence, pour une excitation correspondant à la bande d'absorption propre du cristal, ne dépend pas de la longueur d'onde de la lumière incidente. A basse température dans un cristal idéal, la première bande du spectre de luminescence coïncide avec la transition électronique pure correspondant au niveau singulet d'énergie la plus basse. Ces faits expérimentaux renforcent l'hypothèse selon laquelle un état de quasi-équilibre thermodynamique s'établit entre les différents états excités. L'émission à partir de ces états « thermalisés » est bien un processus luminescent, puisqu'il fait intervenir des états réels et reflète leurs propriétés (largeur, etc.).

Une évaluation de la durée des processus de relaxation conduisant à cet état de quasi-équilibre thermodynamique donne 10^{-11} à 10^{-13} s. La durée de vie radiative des états singulets est de 10^{-7} à 10^{-9} s. Ainsi, même pour des températures pas très basses (voir § 67.2), la distribution de quasi-équilibre a le temps de se réaliser. Dans certains cas cependant, elle ne réussit pas à s'établir. On observe alors, pour différents types d'excitations, diverses distributions éloignées de la distribution de quasi-équilibre. Par exemple, la distribution de quasi-équilibre s'établit beaucoup plus rapidement entre des états singulets que la distribution d'équilibre entre un état singulet et un état triplet.

L'énergie des excitations en triplet dans les cristaux est inférieure à celle des excitations en singulet. Cependant, en raison des faibles interactions entre états triplets et singulets, et de la faible durée de vie radiative de ces derniers, les états singulets émettent souvent avant que le cristal ait le temps de passer à l'état triplet.

Lorsque des excitons triplets sont créés, au cours de leur longue durée de vie, des millions de fois supérieure à la durée de vie des excitons singulets, ils peuvent, à la suite d'un choc, se transformer

en excitons singulets. Il se produit ce que l'on appelle *l'annihilation triplet-triplet*. L'émission intervient alors, après une relaxation rapide vers l'état singulet d'énergie la plus basse. Cette émission s'appelle « fluorescence retardée », parce que l'énergie a été longtemps conservée dans les états triplets. La distribution spectrale de la fluorescence retardée est la même que celle de la fluorescence à partir de l'état singulet excité directement.

En étudiant les spectres d'absorption et de luminescence de cristaux moléculaires purs, on a découvert qu'à basse température le versant du spectre de luminescence situé du côté des courtes longeurs d'onde correspondait directement au versant du spectre d'absorption du côté des grandes longueurs d'onde. Cet effet met en évidence l'origine commune des états émetteurs et absorbants. Cependant on observe rarement une coïncidence résonante exacte des bords de la bande d'absorption et de la bande de luminescence.

Lorsque la liaison excitons-phonons est forte, des excitations locales « autopiégées » peuvent apparaître (cf. § 51). La bande énergétique de ces excitations est très étroite et située en dessous de la bande des excitons libres. Lors de l'établissement de la distribution de quasi-équilibre, au moment de l'émission, la plus grande partie de l'excitation passe dans un état excitonique localisé, à partir duquel se produit l'émission. Dans ces conditions le spectre de luminescence est constitué de bandes larges déplacées vers les grandes longueurs d'onde par rapport au bord de la bande d'absorption. Même à basse température il n'y aura pas de coïncidence résonante entre les bords des bandes de luminescence et d'absorption.

Jusqu'à présent, les possibilités d'investigation expérimentale étaient limitées, dans l'échelle des temps, aux ordres de grandeur 10^{-8} à 10^{-9} s. Ceci ne permet d'étudier que l'établissement de la réponse du milieu à une perturbation électromagnétique extérieure.

La théorie développée dans ce livre a été elle aussi adaptée à l'étude de ces processus. La mise en œuvre de la méthode des fonctions de Green et des fonctions de corrélation s'appuie sur l'établissement adiabatique des interactions au temps $t = -\infty$. Dans ce cas, même pour un faible amortissement, les excitations propres du système finissent toujours par s'amortir et il ne reste plus que les oscillations forcées correspondant à la perturbation extérieure. Les processus de relaxation rapides déterminent la largeur des raies spectrales.

L'établissement d'un régime dans un milieu condensé est caractérisé par des concepts généraux : la permittivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Lorsqu'on étudie l'établissement de ces processus, le phénomène de résonance occupe une place particulière. Cette notion est largement utilisée en spectroscopie, lorsqu'on étudie le spectre des différentes excitations élémentaires des milieux condensés. Pour un amortissement très faible, le phé-

nomène de résonance est très marqué, l'amplitude du processus atteint de grandes valeurs, mais sa durée d'établissement est très longue.

Illustrons ces assertions par le modèle classique simple d'un oscillateur harmonique de fréquence propre ω_0 et d'amortissement γ. Les oscillations forcées de cet oscillateur sont caractérisées par l'équation

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = E_0 \cos \omega t. \tag{66.3}$$

Compte tenu des conditions initiales $x(0) = \dot{x}(0) = 0$ et $\omega = \omega_0$, la solution de cette équation est

$$x(t) = \frac{E_0}{2\gamma\omega_0}\left[\sin \omega_0 t - \frac{\omega_0}{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}} e^{-\gamma t} \sin (t\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2})\right].$$

Pour $\gamma \ll \omega_0$ cette solution devient simplement

$$x(t) = \frac{E_0}{2\gamma\omega_0}[1 - e^{-\gamma t}] \sin \omega_0 t. \tag{66.4}$$

A l'instant initial $t < 1/\gamma$, la solution (66.4) coïncide avec la solution de l'équation (66.3) dans laquelle on pose $\gamma = 0$. Ainsi, à l'instant initial, l'amortissement n'a pas d'influence sur les oscillations forcées. Cependant, au cours du temps, l'augmentation de l'amplitude de vibration (66.4), linéaire au début, tend, pour $t \gg 1/\gamma$, vers une valeur constante $E_0/2\gamma\omega_0$. Ces états du système sont appelés *régime forcé*. La grandeur $1/\gamma$ peut être appelée *durée d'établissement* du régime forcé. La solution générale de l'équation (66.3), lorsque le régime forcé est établi ($t \gg 1/\gamma$) ne dépend pas du choix des conditions initiales

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{E_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}} \cos (\omega t - \varphi), \\ \operatorname{tg} \varphi &= 2\gamma\omega/(\omega^2 - \omega_0^2). \end{aligned} \tag{66.5}$$

Par conséquent, c'est seulement le régime forcé qui présente une dépendance résonante de l'amplitude de vibration en fonction de la fréquence ω de la force extérieure. Pour des faibles amortissements, le phénomène de résonance est très marqué, l'amplitude de vibration atteint de très grandes valeurs $E_0/2\gamma\omega_0$, mais la durée d'établissement du régime est très longue ($>1/\gamma$).

L'étude des régimes forcés dans les milieux condensés ne permet de définir que quelques propriétés des excitations élémentaires (fréquence, largeur, polarisation). En particulier, en étudiant les spectres d'absorption, de luminescence et les raies Rayleigh et Raman, il n'est pas possible de rendre compte par ce moyen des processus très rapides ($\tau < 10^{-10}$ s). On peut le faire indirectement en supposant que la largeur d'une bande d'absorption isolée correspond seulement à des processus de relaxation (répondant à une loi

de décomposition exponentielle): la durée de vie τ de l'excitation est alors reliée à la largeur énergétique ΔE de la bande par le rapport simple

$$\tau = \hbar/\Delta E \quad \text{ou} \quad \tau = \{2\pi c\,[\lambda^{-1}]\}^{-1}\ \text{s}, \tag{66.6}$$

où $[\lambda^{-1}]$ est la largeur de la bande d'absorption exprimée en cm^{-1}, c la vitesse de la lumière (cm/s).

Cependant dans les corps solides et liquides, la largeur de la bande d'absorption n'est pas due seulement à des processus de relaxation, mais aussi à une structure des bandes d'états correspondant aux excitations élémentaires. Il peut y avoir aussi un élargissement non homogène des bandes, en particulier dans les liquides et dans les cristaux imparfaits. En outre, la loi de décomposition des états excités n'est pas toujours exponentielle (voir § 57), c'est pourquoi l'expression (66.6) permettant le calcul des durées de vie peut conduire à des résultats erronés. La formule (66.6) détermine seulement la limite inférieure de la durée de vie de l'état correspondant.

Ces derniers temps, de nouvelles possibilités d'investigation, utilisant des impulsions laser de durée très courte (10^{-12} s), sont apparues. Cette technique des picosecondes permet d'étudier le déroulement temporel du processus de luminescence, la dynamique des transferts énergétiques entre différentes excitations élémentaires des corps solides et liquides. L'étude de l'évolution temporelle des processus de relaxation (création et annihilation de vibrations et de rotations moléculaires, etc.) pourrait donner de précieuses informations sur les particularités des interactions moléculaires et leur dépendance en fonction de la température.

En utilisant la technique des picosecondes, Alfano et Shapiro [471] ont mesuré directement en 1971 la durée de vie des phonons optiques de fréquence 1086 cm^{-1} dans la calcite. A 297 K, cette durée de vie est égale à $(8{,}5 \pm 2)\cdot 10^{-12}$ s, et elle augmente lorsque la température s'abaisse à 100 K, jusqu'à $(19{,}1 \pm 4)\cdot 10^{-12}$ s. Auparavant on évaluait la durée de vie des phonons en utilisant la largeur des raies de diffusion Raman. En utilisant la formule (66.6), on trouve pour la durée de vie des phonons (mesurée plus haut par une autre méthode) respectivement $(3{,}6$ à $4{,}8)\cdot 10^{-12}$ s et $7{,}7\cdot 10^{-12}$ s, pour les mêmes températures. Ces valeurs, comme il fallait s'y attendre, sont plus petites que les valeurs des durées de vie mesurées directement.

§ 67. Luminescence excitonique des cristaux

La luminescence des cristaux, comme l'absorption (voir chap. 11), dépend des valeurs relatives des paramètres f et γ. Le premier caractérise (voir (54.3)) les interactions des excitons et des photons, et le deuxième la relaxation des excitons vers d'autres états. Le paramètre γ est défini par les interactions des excitons avec les phonons,

les impuretés et d'autres défauts du cristal. Il dépend beaucoup de la température et de la pureté du cristal.

Lorsque la température n'est pas trop basse, on a d'habitude $f \ll \gamma$. Dans ce cas, la reconversion des excitons en photons peut être calculée par la méthode des perturbations. Une interaction forte des excitons avec les vibrations du réseau nécessite l'utilisation d'une théorie tenant compte d'approximations d'ordre supérieur par rapport à cette interaction. Nous supposerons que la distribution de quasi-équilibre des excitons sur les sous-niveaux de la bande excitonique la plus basse est réalisée. La probabilité d'émission $w_{\text{lum}}(\omega)$ peut être reliée à la probabilité d'absorption $w_{\text{abs}}(\omega)$ de la lumière de fréquence ω:

$$w_{\text{lum}}(\omega) = \text{const} \cdot w_{\text{abs}}(\omega) \exp(-\omega/kT). \qquad (67.1)$$

A très basse température, pour des cristaux présentant des excitons dipolaires actifs (d'énergie la plus basse), on ne peut étudier l'interaction exciton-photon par la théorie des perturbations. En raison de la grande probabilité de reconversion réciproque exciton-photon, il faut calculer exactement leur interaction. Ceci peut être facilement réalisé en utilisant la représentation par des polaritons, caractérisant les états quasi stationnaires du système excitons-photons en interaction (voir § 45). On étudie alors l'interaction polariton-phonon par la méthode des perturbations.

67.1. Luminescence des cristaux présentant une liaison exciton-photon faible. Nous conviendrons de parler de liaison exciton-photon faible lorsque l'interaction exciton-photon est plus faible que l'interaction exciton-phonon, c'est-à-dire lorsque $f \ll \gamma$. Cette inégalité est vérifiée pour de nombreux cristaux lorsque la température n'est pas trop basse, et presque toujours pour des états locaux ou liés aux impuretés (en raison de leur faible densité).

Dans les cristaux luminescents, la probabilité de transformation complète de l'énergie d'excitation électronique en chaleur est inférieure à la probabilité d'émission. Comme l'interaction exciton-phonon est forte, l'établissement de la distribution de quasi-équilibre est relativement rapide ($\sim 10^{-13}$ s). C'est pourquoi le spectre d'émission ne dépend pas de la fréquence de l'onde incidente. Le caractère de la luminescence dépend de la température, de la structure des bandes excitoniques et de la nature de l'interaction exciton-phonon.

Le plus souvent les excitons de la bande énergétique la plus basse ont une masse effective positive, et le minimum d'énergie correspond à la valeur $\mathbf{k} = 0$. Dans ce cas, pour des températures assez basses, mais telles que l'inégalité $E(\mathbf{Q}) - E(0) < kT$ reste valable, l'absorption résonante et l'émission ont pour origine des états dont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est égal au vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ de la lumière dans le cristal.

Lorsque la température augmente, un nombre croissant d'états d'énergies $E(\mathbf{k})$ supérieures à $E(\mathbf{Q})$, est peuplé. La luminescence à partir de ces états nécessite la participation d'un phonon de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ tel que $\mathbf{k} - \mathbf{q} = \mathbf{Q}$. Les transitions faisant intervenir des phonons sont moins probables. Elles constituent un fond continu de faible intensité autour de la fréquence fondamentale $\omega(\mathbf{Q}) = E(\mathbf{Q})/\hbar$. Lorsque la température augmente, l'intensité du fond augmente (la probabilité de transition augmente). Celui-ci s'étend du côté des courtes longueurs d'onde, puisque le domaine d'états excitoniques occupés tels que $|\mathbf{k}| > |\mathbf{Q}|$ augmente. La luminescence à partir d'états $|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{Q}|$ devient également possible aux points où la symétrie translationnelle au cristal est détruite (défauts du réseau, surface du cristal). L'intensité de ces transitions est proportionnelle à la concentration en défauts et ne dépend pas de la température (lorsque ces défauts ne sont pas créés par l'agitation thermique).

On peut aussi observer des transitions, non pas vers l'état fondamental, mais vers les sous-niveaux vibratoires correspondants, constituant une « bande vibratoire » d'oscillations intramoléculaires. Les transitions électroniques autorisées se combinent aux états vibratoires correspondant à des oscillations intramoléculaires totalement symétriques. La largeur de ces bandes vibratoires est pratiquement nulle (1 à 2 cm^{-1}) en raison de la petitesse des interactions résonantes dues aux vibrations totalement symétriques.

Les transitions quantiques, à partir d'un état excitonique vers un état de la bande vibratoire $\Omega(\mathbf{q})$, répondant à l'émission d'un photon $(\omega, \mathbf{Q})$ ne sont possibles que si les règles de sélection

$$\hbar\omega = E(\mathbf{k}) - \hbar\Omega(\mathbf{q}), \quad \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{Q}$$

sont satisfaites. Comme $\Omega(\mathbf{q}) \approx \Omega_0$, les règles de sélection sont satisfaites pour n'importe quel vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Par conséquent l'émission peut avoir pour origine n'importe quel sous-niveau peuplé de la bande excitonique. Lorsque la température augmente, le nombre de niveaux peuplés augmente et la bande de luminescence s'élargit atteignant la valeur L de la largeur de bande excitonique. L'intensité de cette large bande de luminescence augmente aussi.

Une autre particularité des transitions vers des états de la bande vibratoire (dans des cristaux contenant au moins deux molécules par maille élémentaire) est qu'elles donnent naissance à une émission faiblement polarisée ou même non polarisée. Un exemple en est fourni par un cristal de groupe d'espace C_{2h}^5 contenant deux molécules par maille élémentaire. A chaque vibration intramoléculaire totalement symétrique (de symétrie A_{1g} pour une molécule de symétrie D_{2h}) correspondent dans le cristal deux bandes vibratoires de symétrie A_g et B_u du groupe facteur C_{2h}. Ces deux bandes ont la même énergie. Le moment dipolaire de transition à partir d'un

niveau excitonique A_u vers l'état vibratoire A_g (de même symétrie que l'état fondamental) est associé à la représentation irréductible $A_u \times A_g = A_u$ du groupe facteur C_{2h}. Il est donc parallèle à l'axe monoclinique. L'autre moment dipolaire de transition du même niveau excitonique A_u vers l'autre état vibratoire B_g a pour symétrie $A_u \times B_g = B_u$; il est donc dirigé perpendiculairement à l'axe monoclinique. Pour une même probabilité des deux transitions, l'émission résultante est non polarisée.

Lorsque la lumière incidente est absorbée par une bande excitonique de masse effective négative, c'est le niveau E (Q) correspondant au maximum de la bande qui est d'abord peuplé. Ensuite l'exciton relaxe relativement vite vers des sous-niveaux de la même bande, mais d'énergie inférieure E (k) pour $|\mathbf{k}| > \mathbf{Q}$. La transition directe à partir de cet état vers l'état fondamental est interdite d'après la règle de sélection $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$. Seules les transitions vers des niveaux vibratoires de l'état fondamental sont autorisées. Ainsi, lorsqu'on crée un exciton de masse effective négative, la bande de luminescence coïncidant à la résonance avec la bande d'absorption peut manquer. En tout cas elle sera très faible à cause du faible peuplement du sous-niveau ($\mathbf{k} = \mathbf{Q}$) excitonique correspondant.

Dans le spectre de luminescence figurent seulement des bandes non polarisées. Ces bandes correspondent à des transitions s'accompagnant de l'excitation de vibrations intramoléculaires. Ces bandes sont situées à côté des bandes d'absorption, vers les grandes longueurs d'onde et à une distance égale à la somme de la largeur de bande excitonique et de l'énergie de la vibration intramoléculaire (à basse température). Lorsque la température augmente, la largeur de bande et l'intensité augmentent, en raison du remplissage croissant des niveaux voisins du fond de la bande excitonique. Pour des températures suffisamment élevées, la largeur de ces bandes électro-vibratoires de luminescence caractérise en gros la largeur de bande excitonique, lorsque celle-ci n'est pas recouverte par d'autres bandes.

L'étude expérimentale de la luminescence propre des cristaux de naphtalène a été réalisée par Shpak et Sheka [472, 473]. Ces auteurs ont montré que, pour des cristaux très purs exempts de traces de β-méthylnaphtalène, le spectre de luminescence présentait une bande à 31480 cm^{-1}, polarisée perpendiculairement à l'axe monoclinique. Cette fréquence est voisine de la fréquence 31476 cm^{-1} correspondant au maximum de la bande d'absorption. Cette polarisation et la coïncidence résonante de cette bande avec la bande d'absorption prouvent que l'émission observée est bien due à une transition directe de l'état excitonique vers l'état fondamental et que près du fond de la bande la masse effective de l'exciton est positive.

A la température de 20 K, la valeur de kT ($\sim$14 cm^{-1}) est environ 10 fois inférieure à la différence d'énergie entre le fond de la première bande excitonique E_0 (composante parallèle à a) et l'énergie

E_b (Q) (31623 cm^{-1}) du sous-niveau de vecteur d'onde Q (composante parallèle à *b*). C'est pourquoi dans l'état de quasi-équilibre, les sous-niveaux E_b (Q) ne se peuplent pas et ne participent pas à la luminescence. Cependant, lorsque la température augmente jusqu'à 77 K, on voit apparaître une bande dans le spectre de luminescence, à la fréquence 31623 cm^{-1}, polarisée le long de l'axe monoclinique (composante *b*). La position et la polarisation de cette bande coïncident avec la position et la polarisation de la bande d'absorption. Ces modifications du spectre de luminescence sont faciles à comprendre sachant qu'à la température de 77 K la valeur de kT (54 cm^{-1}) est seulement 2,7 fois inférieure à E_b (Q) — E_0, et la probabilité de transition vers l'état fondamental est 160 fois plus grande pour le niveau E_b (Q) que pour le niveau E_a (Q).

En plus des bandes fortement polarisées indiquées plus haut, on observe aussi dans le spectre de luminescence une bande non polarisée dont le maximum est situé à ~30970 cm^{-1}. Cette bande correspond à la transition depuis la bande excitonique vers un sous-niveau vibratoire de l'état fondamental. Celui-ci est dû à une vibration intramoléculaire de 512 cm^{-1}. La largeur de la bande est de 200 cm^{-1} environ.

En étudiant la polarisation et la variation de l'intensité des bandes de luminescence avec la température, pour des monocristaux suffisamment purs, puis comparant ces résultats avec le spectre d'absorption, on peut dans de nombreux cas établir leur nature. Ces bandes du spectre de luminescence, fortement polarisées, dont la polarisation et la position coïncident avec celles des composantes du doublet d'absorption résonante, sont attribuées à des transitions directes entre les bandes excitoniques et l'état fondamental. A basse température, dans le spectre de luminescence, on observe seulement la composante de plus grande longueur d'onde.

Les transitions entre les bandes excitoniques et les sous-niveaux vibratoires de l'état fondamental se manifestent dans le spectre de luminescence sous la forme de bandes relativement larges, diffuses et non polarisées. Leur largeur augmente sensiblement avec la température. On les distingue facilement des bandes de luminescence des impuretés et des excitations localisées. La largeur de ces dernières est moins sensible à la température.

Ces particularités des différentes bandes du spectre de luminescence se retrouvent bien dans le spectre de luminescence du cristal d'anthracène. L'étude la plus complète à ce sujet (pour les températures de 20,4, 77 et 290 K) a été réalisée par Shpak et Sheremet [474]. A 20,4 K, le spectre de luminescence de cristaux d'anthracène très purs, en polarisation parallèle à *b*, présente d'abord une bande intense (largeur ~60 cm^{-1}) dont le maximum est situé à ~25055 cm^{-1}. La polarisation et la position du versant orienté du côté des longueurs d'onde courtes correspondent à la polarisation et à la position

de la bande d'absorption parallèle à b. Du côté des grandes longueurs d'onde par rapport à cette bande, on observe de larges bandes de luminescence qui correspondent visiblement à des transitions entre la bande excitonique et différents sous-niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Les vibrations intramoléculaires concernées ont pour fréquences 394, 1167, 1262, 1402, 1558 et 1644 cm^{-1} (déterminées d'après le spectre de diffusion Raman).

A la température de 77 K on voit apparaître encore une bande dans la composante a du spectre de luminescence à 25200 cm^{-1} environ. Le versant des courtes longueurs d'onde se prolonge jusqu'à 25300 cm^{-1} et recouvre partiellement la bande d'absorption correspondant à la deuxième composante du doublet d'absorption résonante. Dans le spectre parallèle à b, cette bande de luminescence manque.

Pour construire la théorie la plus simple de la luminescence dans le cas d'une liaison excitons-photons faible, nous partirons de l'hamiltonien du système exciton-phonon:

$$H = H_0 + H_{int}, \tag{67.2}$$

où

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^{+} B_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\Omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{+} b_{\mathbf{q}} \tag{67.2a}$$

est l'opérateur des excitons d'énergie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ et des phonons d'énergie $\hbar\Omega_{\mathbf{q}}$ (pas d'interaction);

$$H_{int} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{q}} F(\mathbf{k},\ \mathbf{q})\, B_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{+} B_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^{+}) \tag{67.2b}$$

est l'opérateur d'interaction exciton-phonon, linéaire par rapport aux opérateurs des phonons, $F(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = F^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{q})$.

Supposons que les photons transversaux sont décrits, dans le cristal, par l'hamiltonien

$$H_{ph} = \sum_{\mathbf{Q}} h\omega_{\mathbf{Q}} a_{\mathbf{Q}}^{+} a_{\mathbf{Q}}, \quad \omega_{\mathbf{Q}} = cQ/\sqrt{\varepsilon_0}, \tag{67.2c}$$

où $\mathbf{Q}$ est le vecteur d'onde des photons dans le cristal; ε_0 la permittivité diélectrique du cristal due à tous les états électroniques excepté ceux qui figurent dans (67.2a). Dans les expressions écrites plus haut, $B_{\mathbf{k}}^{+}$, $b_{\mathbf{q}}^{+}$, $a_{\mathbf{Q}}^{+}$ sont les opérateurs de création des excitons, des phonons et des photons, et $B_{\mathbf{k}}$, $b_{\mathbf{q}}$, $a_{\mathbf{Q}}$ sont les opérateurs d'annihilation respectifs.

D'après (45.11) l'opérateur d'interaction des photons $(\omega, \mathbf{Q})$ (de polarisation définie par le vecteur unitaire $\mathbf{e}$) avec les excitons est

$$H_{ex.ph} = \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{Q}} D(\omega_{\mathbf{Q}}) (B_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{Q}} + B_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{Q}}^{+}) \delta_{\mathbf{kQ}}, \tag{67.3}$$

où

$$D(\omega_Q) = ie_0(\mathbf{ed})\sqrt{\frac{2\pi}{v\hbar\omega_Q}}.$$

Ici e_0 est l'énergie de l'excitation électronique, $\mathbf{d}$ le moment dipolaire électrique de transition, v le volume de la maille élémentaire.

On se propose d'exprimer la probabilité d'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_Q$ par unité de temps lors d'une transition de l'état $|i\rangle$ du cristal (énergie $\hbar\omega_i$) à l'état $|f\rangle$ d'énergie $\hbar\omega_f$. La probabilité totale peut être obtenue en prenant la moyenne sur les états initiaux à l'aide de la matrice densité, et en sommant sur tous les états finals f:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}|D(\omega)|^2 \sum_{i,f} \rho_i |\langle f|B_Q|i\rangle|^2 \delta(\omega - \omega_i + \omega_f). \qquad (67.4)$$

Cette expression, qui représente la loi d'or de Fermi, suppose que la durée de vie excitonique est assez longue pour que puisse s'établir, à la température du cristal, un état d'équilibre thermodynamique entre les différents sous-niveaux de la bande excitonique. Ainsi le nombre moyen d'excitons sur le sous-niveau de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ et d'énergie e_Q sera

$$\bar{n}_Q = \mathrm{Tr}\{\rho B_Q^+ B_Q\} = \{\exp[\beta(e_Q - e_0 - \mu)] - 1\}^{-1}; \qquad (67.5)$$

dans cette expression $\beta = 1/kT$, e_0 est l'énergie du bord inférieur de la bande excitonique, μ le potentiel chimique des excitons, que l'on détermine en égalant la densité moyenne des excitons à leur nombre n (n est supposé fixe). Ainsi

$$n = \mathrm{Tr}\{\rho_i \sum_Q B_Q^+ B_Q\}.$$

La résolution de cette équation permet d'exprimer le potentiel chimique en fonction de la température et de la densité de particules. Ce calcul a été effectué par l'auteur ([276], chap. IV, § 3) pour des excitons de masse effective positive.

Pour des faibles densités excitoniques, lorsque

$$\frac{n}{V} \ll \frac{1}{a^3}\left(\frac{kT}{L}\right)^{3/2},$$

le potentiel chimique (calculé à partir du bord inférieur de la bande excitonique) a une grande valeur négative, et la fonction de distribution des excitons (67.5) devient la fonction de distribution de Boltzmann

$$\bar{n}_Q = \exp\{\beta[\mu - e_Q]\}. \qquad (67.6)$$

Dans ce qui suit nous nous intéresserons au rapport

$$\frac{\bar{n}_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}}}{\bar{n}_{\mathbf{Q}}} = \exp\{\beta[e_{\mathbf{Q}} - e_{\mathbf{Q}+\mathbf{q}}]\}. \tag{67.7}$$

Lorsque l'interaction exciton-phonon n'est pas très forte et la densité d'excitons est petite, on peut négliger les variations du spectre de phonons causées par l'excitation électronique du cristal. Nous utiliserons donc l'expression

$$\bar{\nu}_{\mathbf{q}} = \mathrm{Tr}\{\rho_i b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}}\} = (e^{\hbar\beta\Omega_{\mathbf{q}}} - 1)^{-1} \tag{67.8}$$

pour exprimer le nombre moyen de phonons du cristal.

Pour calculer la probabilité (67.4) il est commode d'introduire la fonction de corrélation temporelle des photons

$$S(\mathbf{Q}, t) = \sum_i \rho_i \langle i | B_{\mathbf{Q}}^+ B_{\mathbf{Q}}(t) | i \rangle, \tag{67.9}$$

où

$$B_{\mathbf{Q}}(t) = e^{iHt/\hbar} B_{\mathbf{Q}} e^{-iHt/\hbar},$$
$$(H - \hbar\omega_i)|i\rangle = 0, \quad (H - \hbar\omega_f)|f\rangle = 0. \tag{67.10}$$

Compte tenu de (67.10) la fonction de corrélation devient

$$S(\mathbf{Q}, t) = \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | B_{\mathbf{Q}} | i \rangle|^2 \exp[i(\omega_f - \omega_i)t].$$

La transformée de Fourier de cette fonction est définie par l'expression

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, t)\, e^{i\omega t}\, dt =$$

$$= 2\pi \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | B_{\mathbf{Q}} | i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i + \omega). \tag{67.11}$$

Comparant (67.11) avec (67.4) on s'aperçoit que la probabilité d'émission par unité de temps peut être exprimée par la transformée de Fourier de la fonction de corrélation temporelle des excitons (67.9)

$$\frac{dw(\omega)}{dt} = \hbar^{-2} |D_{\cdot}(\omega_{\mathbf{Q}})|^2 S(\mathbf{Q}, \omega). \tag{67.12}$$

Pour calculer explicitement cette expression, il faut connaître la structure des bandes excitoniques $e_{\mathbf{k}}$ et phononiques $\Omega_{\mathbf{q}}$ ainsi que la forme explicite de la fonction $F(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ de liaison exciton-phonon, déterminant l'opérateur d'interaction (67.2b). Pour des cristaux réels, toutes ces grandeurs sont mal connues, c'est pourquoi le calcul est généralement entrepris sur des modèles.

Si l'on ne s'intéresse pas aux détails de la structure du spectre de luminescence excitonique on peut donner une description théorique du phénomène en utilisant la méthode des moments [475]. Pour introduire la représentation par les moments de la fonction spectrale de luminescence, transformons la fonction (67.11):

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \int \tilde{S}(\mathbf{Q}, t)\, e^{i(\omega-\omega_0)t}\, dt, \tag{67.13}$$

où ω_0 est une fréquence fixée;

$$\tilde{S}(\mathbf{Q}, t) \equiv e^{i\omega_0 t} S(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int S(\mathbf{Q}, \omega)\, e^{i(\omega_0-\omega)t}\, d\omega. \tag{67.14}$$

Différentions la fonction (67.14) par rapport au temps:

$$M_n(\mathbf{Q}) \equiv \left[\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \tilde{S}(t)\right]_{t=0} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\omega-\omega_0)^n S(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega. \tag{67.15}$$

Déterminons la fréquence ω_0 à partir de la condition

$$M_1(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\omega-\omega_0) S(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega = 0. \tag{67.16}$$

La grandeur M_n peut alors être appelée *moment centré* d'ordre n de la raie d'émission spectrale. La fréquence ω_0 correspond alors au « centre de gravité » de cette raie.

La fonction de corrélation elle-même (67.14) peut être exprimée en fonction des moments centrés de différents ordres

$$\tilde{S}(\mathbf{Q}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} \left[\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \tilde{S}(\mathbf{Q}, t)\right]_{t=0} =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} M_n(\mathbf{Q}). \tag{67.17}$$

D'après (67.15) et (67.9), le moment d'ordre zéro, proportionnel à la surface embrassée par la raie d'émission, est égal au nombre moyen d'excitons $\bar{n}_{\mathbf{Q}}$ dans la bande, sur le sous-niveau de vecteur d'onde $\mathbf{Q}$:

$$M_0(\mathbf{Q}) = [\tilde{S}(\mathbf{Q}, t)]_{t=0} = \frac{1}{2\pi} \int S(\mathbf{Q}, \omega)\, d\omega = \bar{n}_{\mathbf{Q}}. \tag{67.18}$$

Pour calculer le centre de gravité de la raie spectrale ω_0, il faut, conformément à (67.16), calculer $M_1(\mathbf{Q})$ et égaler à zéro l'expression obtenue. Pour calculer $M_1(\mathbf{Q})$ il faut calculer $i\frac{\partial}{\partial t} S(\mathbf{Q}, t)$. Prenant la dérivée de (67.9) par rapport au temps et utilisant l'équation du

mouvement

$$i\frac{dB_Q}{dt}=\omega_Q B_Q+\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_q F^*(Q,\ q)\,B_{Q+q}\,(b_q^+ + b_{-q}),$$

nous obtenons

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t}S(Q,\ t)\right]_{t=0}=\omega_Q\langle B_Q^+B_Q\rangle+$$

$$+\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_q F^*(Q,\ q)\,\langle B_Q^+B_{Q+q}\,(b_q^+ + b_{-q})\rangle. \qquad (67.19)$$

Ici et par la suite nous utilisons la notation simplifiée

$$\langle\Phi\rangle\equiv \mathrm{Tr}\,(\rho\Phi)=\mathrm{Tr}\,\{\Phi\exp[\beta(\chi-H-\mu\hat{n})]\},$$

où χ est le potentiel thermodynamique du cristal, $\hat{n}=\sum_Q B_Q^+B_Q$ l'opérateur du nombre d'excitons, μ le potentiel chimique des excitons.

Substituant (67.19) dans l'égalité

$$M_1(Q)\equiv\left[i\frac{\partial}{\partial t}\tilde{S}(Q,\ t)\right]_{t=0}=-\omega_0[S(Q,\ t)]_{t=0}+$$

$$+\left[i\frac{\partial}{\partial t}S(Q,\ t)\right]_{t=0}=0$$

et sachant que, compte tenu de (67.9), la valeur $\{S(Q,\ t)\}_{t=0}=$ $=\langle B_Q^+B_Q\rangle$, nous trouvons

$$\omega_0=\omega_Q+\frac{1}{\hbar\sqrt{N}}\sum_q F^*(Q,\ q)\,\frac{\langle B_Q^+B_{Q+q}\,(b_{-q}^+ + b_q)\rangle}{\langle B_Q^+B_Q\rangle}. \qquad (67.20)$$

Le calcul des moyennes dans (67.20) peut être réalisé en utilisant la théorie thermodynamique des perturbations [476]. Si l'on écrit

$$\exp(-\beta H)=\exp(-\beta H_0)\,\sigma(\beta),$$

où

$$\sigma(\beta)=\mathcal{P}\left\{\exp\left[-\int_0^\beta H_{\mathrm{int}}(\tau)\,d\tau\right]\right\}, \qquad (67.21)$$

$\mathcal{P}$ est l'opérateur de mise en ordre temporelle dans l'intervalle $(0,\ \beta)$

$$H_{\mathrm{int}}(\tau)\equiv e^{H_0\tau}H_{\mathrm{int}}e^{-H_0\tau},$$

les valeurs moyennes (67.20) seront exprimées en fonction des valeurs moyennes sur les états du système dans lequel on suppose que les excitons et les photons n'interagissent pas (à l'ordre zéro)

$$\langle\Phi\rangle=\frac{\langle\sigma(\beta)\,\Phi\rangle_0}{\langle\sigma(\beta)\rangle_0}, \qquad (67.22)$$

où

$$\langle \ldots \rangle_0 \equiv \mathrm{Tr}\{\exp[\beta(\chi - H_0 + \mu\hat{n})] \ldots\}.$$

Ainsi

$$\langle B_Q^+ B_{Q+q}(b_q + b_{-q}^+)\rangle = \frac{\langle \sigma(\beta) B_Q^+ B_{Q+q}(b_q + b_{-q}^+)\rangle_0}{\langle \sigma(\beta)\rangle_0}.$$

Développons $\sigma(\beta)$ en série suivant H_{int} et limitons-nous aux termes quadratiques par rapport à la fonction $F(Q, q)$:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_Q - \frac{\bar{n}_Q + 1}{\hbar N \bar{n}_Q} \sum_q |F(Q, q)|^2 \bar{n}_{Q+q} \times$$

$$\times \left[(1+\bar{\nu}_q)\int_0^\beta e^{(\varepsilon_{Q+q}-\varepsilon_Q-\hbar\Omega_q)\tau}\, d\tau + \bar{\nu}_q \int_0^\beta e^{(\varepsilon_{Q+q}-\varepsilon_Q+\hbar\Omega_q)\tau}\, d\tau\right]. \quad (67.23)$$

De manière analogue, différentions par rapport au temps (67.9) et utilisons les équations du mouvement d'Heisenberg pour les opérateurs. On peut trouver le rapport des différents moments d'ordres supérieurs au moment d'ordre zéro:

$$\frac{M_2}{M_0} = \frac{1}{N} \sum_q |F(Q, q)|^2 \frac{(1+\bar{\nu}_q)\bar{n}_{Q+q}}{\bar{n}_Q}, \quad (67.24)$$

$$\frac{M_3}{M_0} = \frac{1}{N} \sum_q |F(Q, q)|^2 \frac{\bar{n}_{Q+q}}{\bar{n}_Q} [(1+2\bar{\nu}_q)(\varepsilon_{Q+q} - \varepsilon_Q) - \hbar\Omega_q]. \quad (67.25)$$

Nitsovitch [475] a explicité les expressions (67.23) à (67.25) pour le cas d'un cristal cubique isotrope simple contenant une molécule par maille élémentaire d'arête a. Nous présentons les principaux résultats de ce calcul. Dans l'approximation de la masse effective, l'énergie des excitons est une fonction quadratique du vecteur d'onde:

$$\varepsilon_Q = \varepsilon_0 + \hbar^2 Q^2/2m^*; \quad (67.26)$$

ici m^* est la masse effective de l'exciton, elle est reliée à la largeur de la bande excitonique L par l'égalité

$$m^* = \frac{\pi^2\hbar^2}{2a^3 L}.$$

Dans ce qui suit nous étudierons les régions visible et ultraviolette du spectre, pour lesquelles $Qa \ll 1$. On peut donc poser partout $Q \approx 0$.

Supposons que l'interaction des excitons avec les phonons optiques de dispersion $\Omega_q = 0$ soit définie par les fonctions

$$|F_{opt}(0, q)|^2 = \begin{cases} f_{opt}^2 [1-(qa/\pi)^2] & \text{pour les excitons de Frenkel,} \\ \alpha^2 (qa/\pi)^2 & \text{pour les excitons de Wannier-Mott.} \end{cases} \quad (67.27)$$

La fonction d'interaction des excitons des deux types avec la branche acoustique de vibrations, de dispersion $\Omega_q = \Omega_0 \mid qa/\pi \mid$ sera approximée par

$$|F_{ac}(0, q)|^2 \approx f_{ac}^2 \left| \frac{qa}{\pi} \right|. \quad (67.28)$$

Dans les expressions (67.23) à (67.25), passons de la sommation sur q à l'intégration sur la variable $y = qa/\pi$. Nous obtiendrons l'expression des premiers moments des bandes spectrales de luminescence.

Dans les cristaux à bandes larges, $kT < L$, lorsque les excitons interagissent avec des phonons optiques dont l'énergie $\hbar\Omega_0 \ll L$, le centre de gravité de la courbe est donné par

$$\hbar\omega_0 = e_Q - (1+\bar{n}_Q)(1+2\bar{\nu}_0) f_{opt}^2/L. \quad (67.29)$$

Les premiers moments centrés sont respectivement égaux à

$$M_0 = \bar{n}_Q,$$

$$M_2/M_0 = \frac{\pi\sqrt{\pi}}{4} f_{opt}^2 (1+2\bar{\nu}_0) \left[1 - \frac{3kT}{L} + 4\left(\frac{kT}{L}\right)^2\right] \left(\frac{kT}{L}\right)^{3/2}, \quad (67.30)$$

$$M_3/M_0 = \frac{3\pi\sqrt{\pi}}{8} f_{opt}^2 L \left[1 + 2\bar{\nu}_0 - \frac{2\hbar\Omega_0}{3kT}\right] \left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2} \quad (67.31)$$

pour des excitons de Frenkel et à

$$M_2/M_0 = \frac{3\pi\sqrt{\pi}}{8} \alpha^2 (1+2\bar{\nu}_0) \left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2}, \quad (67.32)$$

$$M_3/M_0 = \pi\sqrt{\pi}\,\alpha^2 L \left[1 + 2\bar{\nu}_0 - \frac{2\hbar\Omega_0}{5kT}\right] \left(\frac{kT}{L}\right)^{7/2} \quad (67.33)$$

pour des excitons de Wannier-Mott.

Les moments de la courbe de luminescence, déterminés par l'interaction des deux types d'excitons avec les phonons acoustiques, à des températures supérieures à la température de Debye,

$$M_2/M_0 = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\pi} f_{ac}^2 \frac{L}{\hbar\Omega_0} \left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2}, \quad (67.34)$$

$$M_3/M_0 = \frac{3\pi\sqrt{\pi}}{8} f_{ac}^2 \left[\frac{2kTL}{\hbar\Omega_0} - \hbar\Omega_0\right] \left(\frac{kT}{L}\right)^{5/2}. \quad (67.35)$$

Il résulte des expressions obtenues que la largeur des bandes de luminescence diminue sensiblement lorsque la température diminue. L'asymétrie de cette même bande de luminescence change de signe à une certaine température critique, pour les interactions avec des vibrations optiques. Pour des interactions avec des vibrations acoustiques, l'asymétrie est toujours positive, au-dessus de la température de Debye.

67.2. Luminescence de cristaux présentant une liaison exciton-photon forte. Nous dirons que la liaison exciton-photon est forte lorsque $f \gg \gamma$. On peut observer une liaison forte à très basse température pour des cristaux, dont l'excitation électronique la plus basse a un caractère dipolaire électrique et une force d'oscillateur élevée. L'anthracène et le sulfure de cadmium très purs font partie de ces cristaux.

Dans le cas d'une liaison exciton-photon forte, on observe dans le spectre de luminescence une raie sans phonons très faible *) l'émission de plus grande longueur d'onde présentant une structure assez developpée. Ces particularités de la luminescence furent expliquées par Miasnikov [466], Miasnikov et Fomine [467, 468] et Sumi [469], en tenant compte d'une diffusion Raman des photons avant leur sortie du cristal.

Dans la région spectrale considérée l'indice de réfraction de l'onde électromagnétique est élevé et, par conséquent, la plupart des photons d'énergie égale ou inférieure au bord inférieur de la bande excitonique effectuent de multiples réflexions à l'intérieur du cristal avant de le quitter. Comme le paramètre f est grand (c'est-à-dire la liaison exciton-photon est forte et l'énergie du photon proche de l'énergie de résonance de l'exciton), la probabilité de diffusion Raman est grande. La diffusion Raman multiple et la réabsorption conduisent à un affaiblissement de la luminescence au voisinage de la fréquence de résonance. En même temps on assiste à une augmentation d'intensité dans la région de basse fréquence du spectre de luminescence. Ces modifications du spectre d'émission seront d'autant plus significatives que les dimensions du cristal seront grandes.

La représentation polaritonique (voir § 45) est un moyen commode d'étudier la luminescence dans le cas d'une forte interaction exciton-photon. Il n'est plus nécessaire de considérer les processus de réabsorption, puisque l'interaction exciton-photon dans son ensemble est déjà contenue dans l'approximation d'ordre zéro. Le processus de luminescence du cristal se réduit à la transformation, à la surface du cristal, de polaritons en photons libres. La com-

*) On appelle habituellement raie sans phonons, l'émission sans participation de vibrations optiques. Cependant à la formation d'une raie sans phonons prennent part les phonons acoustiques.

position spectrale de la luminescence $F(\omega)$ est déterminée par la densité spectrale $\rho(\omega)$ des polaritons de fréquence ω au voisinage de la surface et la probabilité de sortie du cristal. Pour des polaritons de vitesse de groupe $v(\omega)$ tombant normalement sur la surface du cristal, la fonction $F(\omega)$ est définie par la formule simple

$$F_{\perp}(\omega) = \text{const}\ \rho(\omega)\, v(\omega)\, g(\omega)\, [n(\omega)+1]^2. \tag{67.36}$$

où $n(\omega)$ et $g(\omega)$ sont l'indice de réfraction et le degré de dégénérescence des polaritons de fréquence ω. Lorsque les polaritons arrivent sur la surface sous un angle d'incidence $\varphi > \varphi_0$, où l'angle φ_0 est donné par l'égalité $\sin\varphi_0 = n^{-1}(\omega)$, il y a réflexion interne totale.

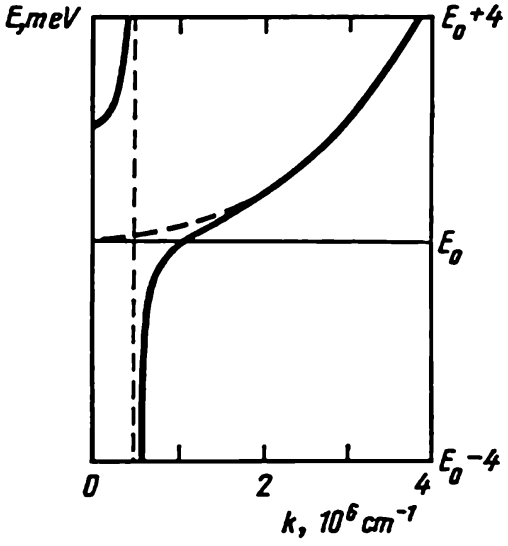


Fig. 83. Dispersion des deux branches polaritoniques dans un cristal de sulfure de cadmium.

Les lignes en pointillé représentent les énergies de l'exciton et du photon (pas d'interaction) [469].

Etudions une théorie qualitative de la luminescence excitonique, pour une interaction forte exciton-photon, en considérant un cristal isotrope, dont la bande excitonique la plus basse (de fréquence $\Omega(\mathbf{k})$) est nettement séparée de tous les autres états électroniques. Supposons que la masse effective de ces excitons soit positive et que la fréquence $\Omega(0)$ corresponde au bord inférieur de la bande excitonique.

L'opérateur du système excitons et photons transversaux de même polarisation, en interaction forte, est déterminé par les expressions (45.13) et (45.13a). Comme nous l'avons montré au § 45, dans le cas d'une bande excitonique isolée, cet opérateur se réduit à la forme diagonale

$$H = \hbar \sum_{\mathbf{k},\,\mu} \omega_{\mu}(\mathbf{k})\, \xi_{\mu}^{+}(\mathbf{k})\, \xi_{\mu}(\mathbf{k}) + \mathscr{E}_0, \tag{67.37}$$

où $\mathscr{E}_0$ est l'énergie de l'état fondamental;

$$\omega_{\mu_1}^2(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}[A - (-1)^{\mu}\sqrt{A^2 - 4\Omega^2(\mathbf{k})\, c^2\mathbf{k}^2/\varepsilon_0}], \tag{67.38}$$

$$A \equiv \Omega^2(\mathbf{k}) - (c^2\mathbf{k}^2 + f^2)\,\varepsilon_0^{-1}, \quad \mu = 1,\ 2, \tag{67.39}$$

ε_0 est la permittivité, qui traduit l'influence de tous les états électroniques excepté celui que l'on étudie.

L'expression (67.38) détermine les fréquences des deux branches polaritoniques du cristal. Pour un cristal de sulfure de cadmium, ces branches, calculées par Sumi [469], sont représentées sur la

figure 83. Les opérateurs de création $\xi_\mu^+(\mathbf{k})$ des polaritons sont liés aux opérateurs de création et d'annihilation des excitons ($B_\mathbf{k}^+$, $B_\mathbf{k}$) et des photons ($a_\mathbf{k}^+$, $a_\mathbf{k}$) par les relations

$$\xi_\mu^+(\mathbf{k}) = B_\mathbf{k}^+ u_{\mathbf{k}\mu}^{ex} - B_{-\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}\mu}^{ex} + a_\mathbf{k}^+ u_{\mathbf{k}\mu}^{ph} - a_{-\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}\mu}^{ph}. \qquad (67.40)$$

Ainsi le carré des modules des coefficients $u_{\mathbf{k}\mu}$, $v_{\mathbf{k}\mu}$ caractérise la proportion d'excitons et de photons entrant dans la composition de l'état polaritonique (μ, $\mathbf{k}$) de même vecteur d'onde.

La fonction de distribution des polaritons $\rho(\omega)$ se laisse déterminer en excitant le cristal par une lumière monochromatique de fréquence $\omega > \Omega(0)$. A basse température, lorsque l'énergie d'agitation thermique est sensiblement inférieure à l'énergie correspondant à l'éclatement entre les deux branches transversale et longitudinale de l'exciton (pour $\mathbf{k} = 0$, elle est égale à $2hf/\sqrt{\varepsilon_0}$), seuls les polaritons de la branche inférieure auront une réelle efficacité dans le processus de luminescence. Par la suite nous étudierons exclusivement ces polaritons, et nous omettrons l'indice μ qui caractérise le numéro de la branche polaritonique.

A un facteur de normalisation près (d'après le § 45) les fonctions $u_\mathbf{k}$ et $v_\mathbf{k}$ de la branche polaritonique inférieure sont déterminées par les égalités

$$u_\mathbf{k}^{ex} = 1, \quad v_\mathbf{k}^{ex} = \frac{\omega(\mathbf{k}) - \Omega(\mathbf{k})}{\omega(\mathbf{k}) + \Omega(\mathbf{k})}, \quad v_\mathbf{k}^{ph} = \frac{c|\mathbf{k}| - \omega(\mathbf{k})}{c|\mathbf{k}| + \omega(\mathbf{k})} u_\mathbf{k}^{ph},$$
$$u_\mathbf{k}^{ph} = \frac{[c|\mathbf{k}| + \omega(\mathbf{k})][\omega(\mathbf{k}) - \Omega(\mathbf{k})]}{2Dc|\mathbf{k}|}, \quad D = \frac{1}{4} f^2. \qquad (67.41)$$

Il résulte de la formule (67.38) que, dans le domaine de fréquences $\omega > \Omega(0)$, l'énergie de la branche polaritonique inférieure et l'énergie des excitons de même vecteur d'onde coïncident pratiquement (voir fig. 83). Dans ce cas, d'après (67.40) et (67.41), on a approximativement $\xi_\mu^+(\mathbf{k}) \approx B_\mathbf{k}^+$, ce qui montre que ces polaritons ne diffèrent pratiquement pas des excitons. Leur distribution suivant les sous-niveaux de la bande excitonique est donnée en première approximation par la loi de Boltzmann

$$\rho_0(\omega) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar|\omega - \Omega(0)|}{kT}\right), \quad \omega > \Omega(0) \qquad (67.42)$$

(ici on ne tient pas compte des processus de rejet des polaritons dans un état de fréquence $\omega < \Omega(0)$).

Pour $\omega < \Omega(0)$ les polaritons ressemblent beaucoup à des photons. La proportion d'excitons dans l'état polaritonique est caractérisée par le rapport

$$\left|\frac{u_\mathbf{k}^{ex}}{u_\mathbf{k}^{ph}}\right|^2 = \frac{c^2\mathbf{k}^2 f^2}{[c|\mathbf{k}| + \omega(\mathbf{k})]^2[\omega(\mathbf{k}) - \Omega(\mathbf{k})]^2}. \qquad (67.43)$$

Plus le paramètre f caractérisant la liaison exciton-photon est grand, et plus la fréquence des polaritons $\omega(\mathbf{k})$ s'approche de celle des excitons, plus la proportion d'excitons dans l'état polaritonique est grande, et par conséquent plus l'interaction des polaritons avec les phonons, conduisant à la diffusion Raman, a de l'importance.

Supposons que les polaritons soient répartis de manière homogène sur tout le cristal. Leur densité spectrale ne dépend que de la fréquence. Supposons que, par un processus de diffusion Raman sur des phonons optiques et acoustiques, un polariton de fréquence ω se transforme en un polariton de fréquence ω'. La probabilité de ce processus (dans l'unité de temps) a été calculée par Tait et Weiher [477] et Miasnikov [466]. Elle peut être écrite sous la forme $w(\omega \to \omega')\, g(\omega')$, où $g(\omega)$ est le degré de dégénérescence des polaritons de fréquence ω.

Soit une lumière monochromatique de fréquence $\omega_0 > \Omega(0)$ excitant un cristal avec une « vitesse » stationnaire $S(\omega)$. Une distribution énergétique stationnaire de polaritons $\rho(\omega)$ est ainsi créée dans le cristal. Cette distribution peut être calculée, en utilisant l'équation du bilan de particules. Supposons que les polaritons soient distribués de manière homogène dans l'espace, et suivant les différentes directions des vitesses, dans une lame cristalline infinie d'épaisseur L. Pour chaque fréquence ω on peut écrire (voir [469])

$$S(\omega) + \int g(\omega)\, w(\omega_1 \to \omega)\, \rho(\omega_1)\, d\omega_1 = \rho(\omega)\,[Q(\omega) + P(\omega) + R(\omega)], \quad (67.44)$$

où $P(\omega)$ est la vitesse de sortie des polaritons de fréquence ω à travers la frontière du cristal. Si $v(\omega)$ est leur vitesse de groupe, $r(\theta, \omega)$, le coefficient de réflexion des polaritons tombant sur la surface du cristal suivant l'angle θ, alors

$$P(\omega) = \frac{v(\omega)}{L} \int_0^{\pi/2} [1 - r(\theta, \omega)] \cos\theta \sin\theta\, d\theta. \quad (67.44a)$$

La deuxième fonction

$$Q(\omega) = \int w(\omega \to \omega_1)\, g(\omega_1)\, d\omega_1 \quad (67.44b)$$

représente la vitesse de transition d'un polariton de fréquence ω dans un état de fréquence différente (cette transition est due aux chocs avec les phonons). Les valeurs des fonctions $P(\omega)$ et $Q(\omega)$ calculées par Sumi pour un cristal de sulfure de cadmium sont représentées sur la figure 84 ($E = \hbar\omega$). La fonction $R(\omega)$ définit la vitesse avec laquelle un polariton de fréquence ω peut être piégé par une impureté ou un défaut du réseau. Elle est proportionnelle au carré du rapport des contributions excitonique et photonique

à l'état polaritonique :

$$R(\omega) = \left| \frac{u^{ex}(\omega)}{u^{ph}(\omega)} \right|^2 R,$$

où R est une constante.

Le calcul des fonctions de distribution énergétique des polaritons pour les cristaux de sulfure de cadmium d'épaisseur 1μ à 4 K a été effectué par Sumi [469] sur ordinateur. On montre que pour une vitesse d'excitation proportionnelle à $\delta(\omega - \omega_0)$, la fonction $\rho(\omega)$ ne varie pas au voisinage de $\omega \approx \Omega(0)$ lorsque ω_0 varie. Ceci est

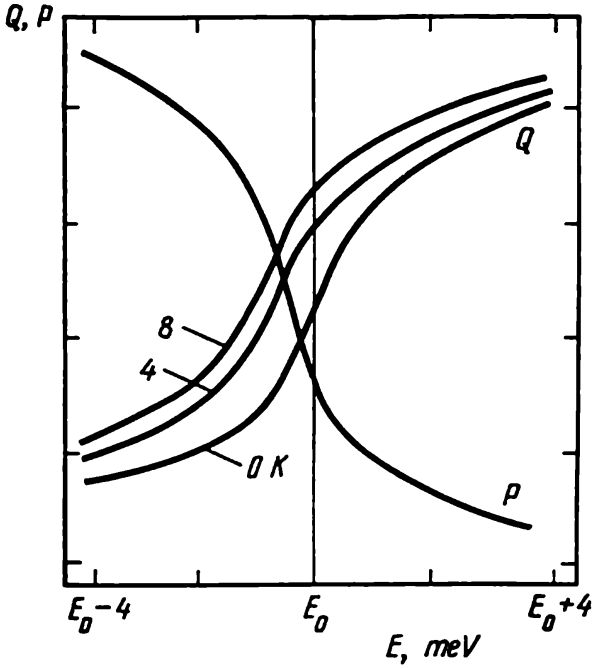


Fig. 84. Variation des pertes radiatives P et de la vitesse Q de transition vers un état d'énergie différente en fonction de l'énergie du polariton, pour une diffusion Raman dans un cristal de sulfure de cadmium.

D'après les calculs de Sumi [469]. L'épaisseur du cristal est de 1 μ.

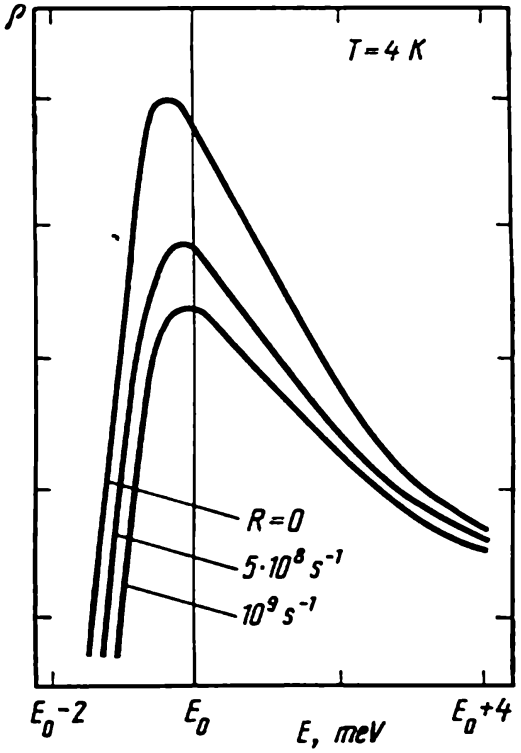


Fig. 85. Courbe de distribution énergétique $\rho(E)$ des polaritons de la branche inférieure.

E_0 est l'énergie du bord inférieur de la bande excitonique, le paramètre R caractérise la vitesse de piégeage des excitons par les impuretés. D'après les calculs de Sumi [469].

valable si $\hbar\omega_0 \gg kT$, si ω_0 est supérieur à $\Omega(0)$ et la différence $\omega_0 - \Omega(0)$ ne correspond pas à un multiple de la fréquence des phonons optiques. Les résultats du calcul de $\rho(E)$ pour trois valeurs du paramètre R sont représentés sur la figure 85.

La fonction de distribution énergétique des polaritons dans le cristal présente un maximum pour une énergie un peu inférieure à $E_0 = \hbar\Omega(0)$. Du côté des énergies élevées, pour $R = 0$, cette fonction décroît selon la loi exponentielle (67.42).

La distribution spectrale de luminescence de la raie sans phonons et de son satellite vibronique correspondant à une vibration optique (*LO*) a été calculée par Sumi [469]. Elle est représentée sur la figure 86. La raie sans phonons résulte d'une part de polaritons correspondant au maximum de la fonction de distribution $\rho(E)$ et d'autre part aux polaritons de fréquence $\omega > \Omega(0)$ ayant subi une suite

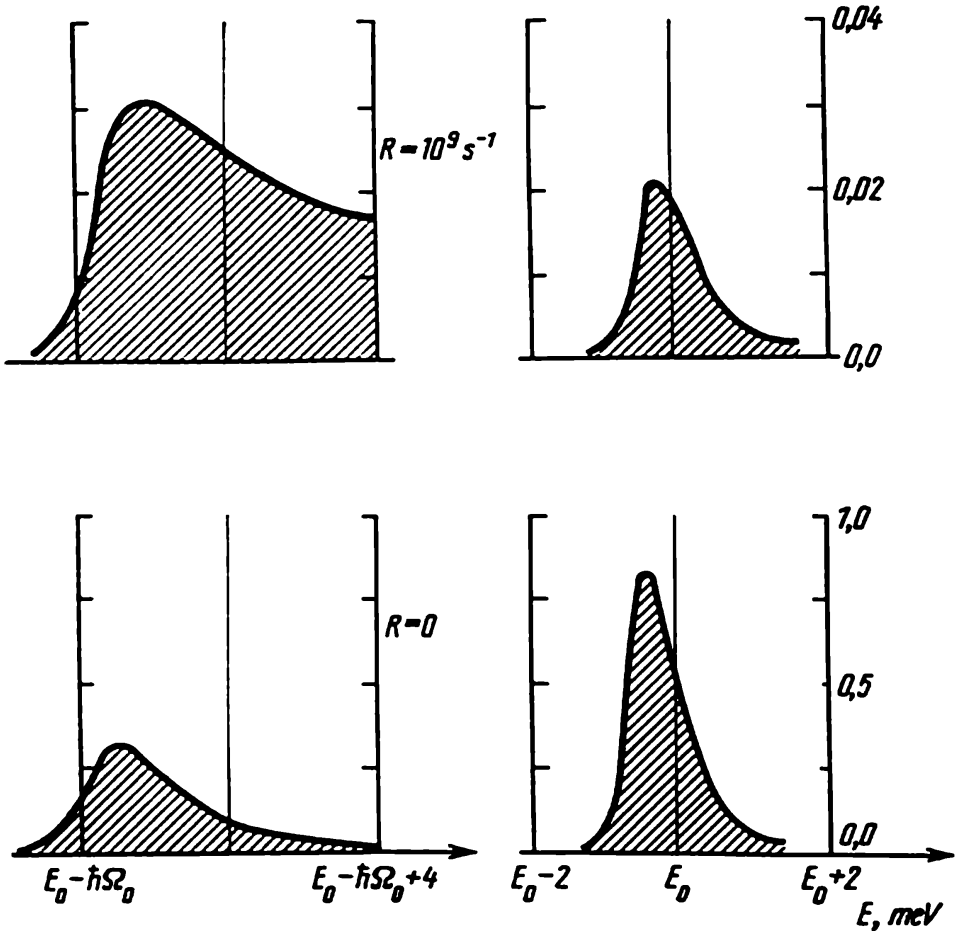


Fig. 86. Spectre de luminescence de cristaux de sulfure de cadmium de 1 μ d'épaisseur à 4 K.

E_0 est l'énergie du bord inférieur de la bande excitonique, $\hbar\Omega$ l'énergie du phonon *LO*. D'après les calculs de Sumi [469].

de diffusions Raman sur des phonons acoustiques. La probabilité d'une telle diffusion est très petite, c'est pourquoi la largeur de la raie sans phonons (10^{-3} eV) diffère peu de la largeur du pic de la fonction de distribution.

Dans les cristaux ioniques, la diffusion Raman sur le mode *LO* est beaucoup plus probable que la diffusion sur les phonons acoustiques, c'est pourquoi le versant haute fréquence ($\omega > \Omega(0)$) de la fonction de distribution, reflétant la distribution statistique d'équi-

libre des polaritons, contribue notablement aux satellites vibroniques *LO*. Lorsque la température augmente, ceux-ci s'élargissent sensiblement vers les courtes longueurs d'onde.

A très basse température, la diffusion Raman ne se produit qu'avec émission de phonons. Lorsque la température augmente, à côté des processus d'émission les processus d'absorption de phonons jouent un rôle croissant. Par conséquent lorsque la température augmente, les processus de diffusion Raman affectent de moins en moins la distribution spectrale des polaritons.

Dans les calculs de Sumi [469] on étudie le cas d'un cristal dans lequel la fréquence d'un phonon (~ 360 cm^{-1}) est notablement supérieure à la fréquence correspondant à l'éclatement de la bande excitonique ($2f/\sqrt{\varepsilon_0}$) en deux composantes : transversale et longitudinale. Dans ce cas toutes les singularités correspondant à la liaison forte exciton-photon n'apparaissent pas.

Miasnikov dans [466] étudie un autre cas limite, lorsque la fréquence du phonon optique est inférieure à $2f/\sqrt{\varepsilon_0}$. Il résout l'équation cinétique du type (67.45) pour $R = 0$, et pour un cristal excité par une lumière monochromatique de fréquence égale à celle du bord inférieur de la bande excitonique. On ne tient compte que des interactions de l'exciton avec une seule branche optique de vibration ν_0 (sans dispersion). La densité spectrale des polaritons et l'intensité de luminescence du cristal présentent des maxima correspondant à une diffusion sur des fréquences multiples de ν_0. En plus on montre que pour un cristal pas trop mince, le maximum fondamental de la distribution correspond à plusieurs diffusions successives.

Les calculs de Miasnikov [466] et Sumi [469] supposent une faible densité de polaritons dans le cristal. Lorsque l'on excite le cristal avec un rayonnement laser de grande puissance, la distribution d'intensité est modifiée au profit des diffusions multiples, à cause de la diffusion Raman stimulée. Catalano, Cinogolani, Minafra [488] ont étudié en fonction du niveau de pompage la dépendance du spectre de luminescence excitonique. Ils découvrirent à basse température, pour des niveaux de pompage assez élevés, que le rapport de l'intensité de bandes à deux phonons à l'intensité des bandes à un phonon augmentait fortement. Miasnikov et Ivanov [487] développent une théorie expliquant pourquoi dans un cristal de CdS à mesure que le niveau de pompage croît, on voit apparaître des bandes de luminescence de plus en plus multiphononiques.

Lorsque l'on étudie la diffusion Raman des polaritons il ne faut pas oublier que, au voisinage de la fréquence du bord inférieur de la bande excitonique, l'indice de réfraction des ondes polaritoniques est élevé. Par suite une grande partie des polaritons atteindra la surface du cristal dans la gamme des angles de réflexion totale. Par conséquent la longueur moyenne du parcours effectif des polaritons

(si l'on ne tient pas compte de la diffusion) peut être supérieure de beaucoup à l'épaisseur du cristal.

Les cristaux de sulfure de cadmium sont très commodes pour étudier le rôle de la diffusion Raman des polaritons dans le processus de luminescence du cristal. Dans ce cristal ionique, pour une interaction exciton-phonon optique relativement importante, l'interaction des excitons avec les phonons acoustiques est très petite. Une seule branche optique de vibrations (d'énergie $\sim 38 \cdot 10^{-3}$ eV ou 360 cm^{-1}) joue un rôle important. Sa dispersion est faible.

Dans les cristaux moléculaires, il y a de nombreuses branches de vibrations optiques. Miasnikov [466] a étudié la probabilité de diffusion des polaritons, dans les cristaux moléculaires en fonction de l'énergie. Lorsque l'énergie est supérieure au bord inférieur de la bande excitonique ($E \geqslant E_0$), la diffusion sur les phonons acoustiques est sensiblement plus probable que sur les phonons optiques. Pour $E < E_0$, la diffusion sur les phonons optiques prédomine.

Pour établir la théorie de la luminescence des cristaux moléculaires à très basse température, Miasnikov et Fomine [467, 468] utilisent aussi les conceptions relatives aux polaritons. Le mouvement des polaritons, créés dans le cristal par une source extérieure, est décrit par une équation cinétique. L'intégrale de collision figurant dans cette équation représente leur interaction avec les phonons et la surface du cristal. Dans cette équation cinétique figurent en outre la dispersion des polaritons $\omega(\mathbf{k})$, leur vitesse de groupe $v(\mathbf{k})$ et les amortissements $\gamma^+(\mathbf{k})$ et $\gamma^-(\mathbf{k})$ correspondant respectivement à la diffusion Raman avec émission et avec absorption de phonons.

Les fonctions $\gamma^{\pm}(\mathbf{k})$ exprimant la durée d'« amortissement » des polaritons d'énergie $e(\mathbf{k})$ caractérisent leur diffusion Raman, conduisant à d'autres polaritons d'énergie $e(\mathbf{k}')$. Ce calcul a été réalisé sur ordinateur pour un modèle cristallin du type anthracène. Dans ce calcul on tient compte de la diffusion Raman sur les phonons acoustiques de dispersion $\Omega_{ac}(\mathbf{q}) = \Omega_0 q/k_0$ et sur les phonons d'une branche optique sans dispersion. Connaissant la somme des coefficients d'amortissement $\gamma(\mathbf{k}) = \gamma^+(\mathbf{k}) + \gamma^-(\mathbf{k})$ et la vitesse de groupe $v(\mathbf{k})$ des polaritons, on peut déterminer le libre parcours moyen des polaritons de vecteur d'onde donné $\mathbf{k}$:

$$\Lambda(\mathbf{k}) = v(\mathbf{k})/\gamma(\mathbf{k}).$$

Pour une diffusion des polaritons sur des phonons optiques de fréquence $\Omega_0 \approx 45$ cm^{-1} à la température $kT \approx 0{,}2\hbar\Omega_0$, la diffusion Stokes prédomine [$\gamma^-(\mathbf{k}) \approx 0$]. Si l'on introduit le paramètre sans dimension $\delta = \frac{\Omega_0 - \omega}{L}$, où $L \approx 1000$ cm^{-1}, d'après les calculs de Miasnikov [466] pour $\delta \approx 0{,}01$, la longueur du libre parcours du polariton est égale à 60 μ, et pour $\delta \approx 0{,}1$ elle augmente jusqu'à 5 cm. En évaluant la longueur du libre parcours relatif à la diffusion

sur les phonons acoustiques, Miasnikov obtient la valeur 10^{-2} μ pour $\delta \approx 0$, 15 μ pour $\delta \approx 10^{-2}$ et 5 cm pour $\delta \approx 10^{-1}$. Les polaritons dont la fréquence est supérieure au bord inférieur de la bande excitonique émettent des phonons acoustiques avec une probabilité beaucoup plus grande que la probabilité de diffusion des phonons optiques. C'est justement ces processus de diffusion des polaritons sur les phonons acoustiques qui produisent leur « thermalisation » rapide par rapport au bord inférieur de la bande excitonique.

Voici les principaux résultats de la théorie de la luminescence développée par Miasnikov :

1. Si, dans l'opérateur d'interaction exciton-phonon, on ne tient compte que des termes linéaires par rapport aux opérateurs des phonons, à très basse température, on doit observer dans le spectre de luminescence une raie sans phonons ($O - O$) d'intensité très faible, et coïncidant à la résonance avec la raie d'absorption. Les satellites correspondant au mode de phonons LO ont par contre une grande intensité. La faible intensité de la raie sans phonons est due à la grande valeur du coefficient de réflexion sur la surface du cristal et à la valeur petite du libre parcours des polaritons de fréquence voisine du bord inférieur de la bande excitonique.

2. L'intensité des satellites LO doit varier lorsque les dimensions du cristal varient, en raison de redistributions d'intensité entre les différentes bandes. En effet, pour une épaisseur donnée, si le polariton quitte le cristal après avoir effectué en moyenne deux ou trois diffusions Raman successives par exemple, pour un cristal plus mince une diffusion unique sera plus probable. Dans ce dernier cas, le satellite à un phonon sera plus probable, tandis que pour un cristal épais, les satellites à deux ou trois phonons seront plus probables.

3. Dans les cristaux moléculaires, en plus des phonons acoustiques les phonons de plusieurs branches optiques participent à la diffusion Raman des polaritons. C'est pourquoi on peut observer dans le spectre de luminescence plusieurs maxima séparés de la bande $O - O$ par une combinaison de fréquences quelconque de vibrations optiques. Ces maxima sont dus aux diffusions multiples du polariton.

4. L'intensité des satellites LO, dus à la diffusion Raman, dépend notablement de la température (lorsque la fréquence du mode LO est faible). Ces satellites vibroniques ne résultent pas seulement de la diffusion Raman, mais aussi de la reconversion simultanée de l'énergie électronique (exciton) en un polariton et un ou plusieurs phonons LO. L'intensité de ces bandes de luminescence est alors indépendante de la température.

Les conclusions qualitatives de la théorie de Miasnikov [466 à 468] ont trouvé une très bonne confirmation expérimentale dans les travaux de Brodine, Marissova et coll. [478]. Les auteurs ont étudié la luminescence de monocristaux d'anthracène de 20 μ à

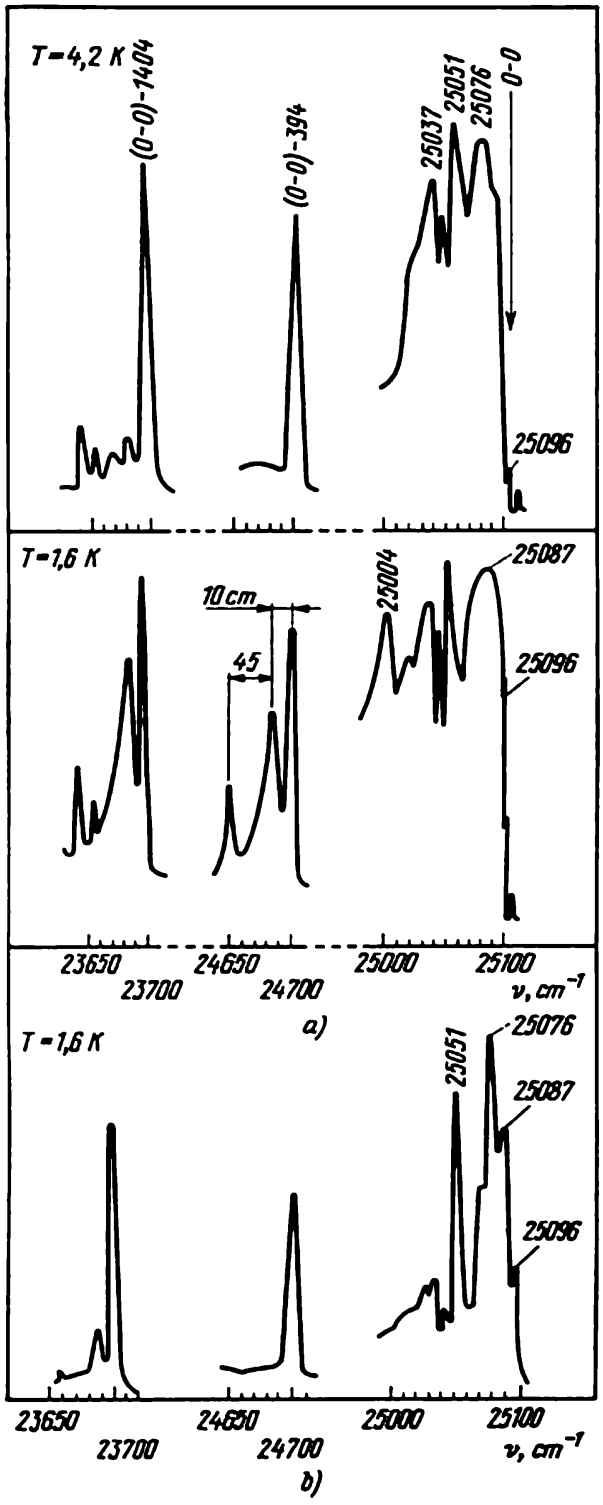


Fig. 87. Enregistrement microdensitométrique des spectres de luminescence des cristaux d'anthracène.

a) Epaisseur du cristal 20 μ, b) épaisseur du cristal 1,2 μ. D'après les travaux de Brodine et coll. [478].

4,2 K et de 1,2 μ d'épaisseur à 1,6 K. La figure 87 indique les enregistrements des bandes de luminescence les plus intenses: la bande initiale (25 000 à 25 100 cm^{-1}) qui possède une structure complexe due aux interactions des excitons avec les vibrations de réseau; deux bandes vibroniques au voisinage de 24 703 et 23 692 cm^{-1} dues aux vibrations intramoléculaires de haute fréquence à 396 et 1404 cm^{-1}. On voit que, lorsque la température augmente dans l'échantillon épais, ou lorsque l'épaisseur du cristal diminue à température constante 1,6 K, les bandes spectrales de luminescence se simplifient, c'est-à-dire que l'intensité des satellites de plus grande longueur d'onde, dus à la diffusion Raman, diminue sensiblement.

§ 68. Luminescence à partir d'un exciton localisé ou d'une impureté

D'habitude, même les cristaux bien purifiés contiennent un certain nombre d'impuretés atomiques et moléculaires. Parfois ces impuretés proviennent du milieu extérieur et diffusent à l'intérieur du cristal, parfois elles sont artificiellement introduites. Différentes espèces de défauts et les fluctuations thermodynamiques de densité constituent des impuretés propres. Si l'énergie de ces formations localisées est un peu inférieure à l'énergie du bord inférieur de la bande excitonique, lorsque la distribution de quasi-équilibre s'établit à basse température, l'énergie d'excitation se rassemble sur ces formations localisées.

Celles-ci, comme les excitons autopiégés (voir § 51), peuvent être des sources de luminescence. Il faut pour cela d'une part que l'énergie de ces formations soit voisine du bord inférieur de la bande excitonique, d'autre part que la probabilité de conversion non radiative de leur énergie en chaleur soit inférieure à la probabilité d'émission. Comme le nombre d'impuretés est petit, c'est l'ensemble des molécules du cristal qui participe au processus d'absorption. Les excitons ainsi créés se déplacent dans le cristal et, lorsqu'ils rencontrent une impureté, lui communiquent l'excitation. Ainsi, bien que les molécules d'impureté soient causes de la luminescence, les excitons jouent un grand rôle dans le processus d'émission: ils transfèrent l'énergie depuis les molécules constitutives du cristal vers les impuretés moléculaires.

De si petites quantités d'impuretés ne peuvent pratiquement pas être décelées par l'analyse chimique. C'est pourquoi de nombreux travaux attribuent au cristal pur la luminescence due aux impuretés. Ainsi on a cru pendant longtemps que le spectre de luminescence fondamental d'un grand nombre de cristaux de naphtalène (débutant à 31 062 cm^{-1}) était dû aux molécules de naphtalène elles-mêmes. C'est seulement en 1958 que Shpak, Sheka et coll. [472, 473, 479] montrèrent que cette luminescence était due à l'existence de très

faibles quantités de β-méthylnaphtalène, de α-naphtol et d'autres impuretés du cristal de naphtalène. Après de nombreuses purifications du cristal on voit apparaître, dans le spectre de luminescence, l'émission à partir des états excitoniques (voir § 67). Prikhotko et Fugol [480] montrèrent aussi que la luminescence de l'anthracène, habituellement observée à très basse température, était due aux impuretés.

Le mécanisme excitonique de transfert d'énergie du centre absorbant vers le centre émetteur permit d'expliquer le phénomène de luminescence sensibilisée des cristaux moléculaires et semi-conducteurs. Au cours de leur mouvement dans le cristal les excitons diffusent sur les phonons. Lorsque la durée de vie des excitons est nettement supérieure à la durée moyenne entre deux chocs successifs avec les phonons, la distribution des excitons dans le cristal peut être décrite par la formule de diffusion (voir § 61). Cette conception du caractère diffusionnel du mouvement des excitons a été utilisée par Agranovitch et Faïdych dans [481], et par d'autres auteurs.

Dans l'article théorique d'Agranovitch et Konobéev [482] on montre que pour des températures supérieures à la température correspondant à l'énergie cinétique des excitons, le coefficient de diffusion, déterminé par leur interaction avec les phonons, est inversement proportionnel à la racine carrée de la température. Lorsque l'on abaisse la température, le coefficient de diffusion tend vers une constante. Dans le cas d'excitons localisés, le coefficient de diffusion varie selon une loi exponentielle $D = D_0 \exp(-Q/kT)$, où Q est l'énergie d'activation. Pour une diffusion sur les frontières des cristallites, le coefficient de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la température.

En vérité le coefficient de diffusion ne varie pas en fonction de la température suivant la même loi, selon qu'il s'agit d'excitons libres et localisés. Cette circonstance permet de définir expérimentalement la nature des excitations élémentaires participant au transfert énergétique.

La première tentative visant à définir expérimentalement le coefficient de diffusion des excitons singulets a été entreprise par Galanine et Tchijikova [483]. Ces auteurs ont étudié la luminescence sensibilisée du naphtacène dans l'anthracène. Une très faible quantité de naphtacène (10^{-5} à 10^{-4} mole/litre) suffit à abaisser de manière importante l'intensité de la luminescence de l'anthracène et fait apparaître une forte luminescence du naphtacène. On obtient pour le coefficient de diffusion la valeur $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm^2/s. Par la suite toute une série d'études: Faïdich et coll. [484], Wolf et coll. [485] et autres permirent d'obtenir des valeurs différentes de D. Les différentes valeurs obtenues pour D sont dues au fait que dans l'expérience on ne mesure que le produit DR, où R est le rayon dit de piégeage, que l'on ne peut mesurer directement. La valeur de R

est évaluée différemment selon le procédé de dépouillement des résultats expérimentaux.

Comme la concentration d'impuretés dans un cristal est petite, le volume v revenant à une impureté est grand et on a toujours l'inégalité

$$f = 4\pi e^2 F/mv \ll \gamma.$$

Par conséquent, la théorie de la luminescence à partir des états d'impuretés peut reposer sur l'utilisation du premier ordre de la théorie des perturbations, par rapport à l'interaction de l'excitation électronique avec les photons. Cette théorie est développée dans de nombreuses monographies, c'est pourquoi nous ne l'étudierons pas ici. Les expressions générales obtenues au § 67 pour les premiers moments (67.24) et (67.25) des bandes de luminescence sont aussi valables dans ce cas, à condition de réaliser le calcul dans l'approximation des bandes excitoniques très étroites. Ces calculs ont été effectués par Nitsovitch [475]. Lorsque $kT \gg L$ on obtient les expressions suivantes. Le centre de gravité de la courbe de luminescence se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température augmente :

$$\hbar\omega_0 = e_Q - (2n_Q + 1) \sum_q \frac{|F(0, q)|^2}{\hbar\Omega_q}. \tag{68.1}$$

Pour une interaction avec des phonons optiques, les premiers moments de la courbe de luminescence pour des excitons de Frenkel sont

$$\begin{aligned} \frac{M_2}{M_0} &= \frac{8\pi}{7!!} f_{opt}^2 (1 + 2\bar{\nu}_0) \left(1 - \frac{L}{3kT}\right), \\ \frac{M_3}{M_0} &= \frac{24\pi}{9!!} f_{opt}^2 [(1 + 2\bar{\nu}_0) L - 3\hbar\Omega_0]. \end{aligned} \tag{68.2}$$

Pour des excitons de Wannier-Mott les premiers moments sont

$$\begin{aligned} \frac{M_2}{M_0} &= \frac{\pi\alpha^2}{5} (1 + 2\bar{\nu}_0) \left(1 - \frac{2L}{3kT}\right), \\ \frac{M_3}{M_0} &= \frac{\pi\alpha^2}{7} \left[(1 + 2\bar{\nu}_0) L - \frac{3}{2} \hbar\Omega_0\right]. \end{aligned} \tag{68.3}$$

Pour une interaction des excitons avec des vibrations acoustiques, à des températures supérieures à la température de Debye, les premiers moments de la courbe de luminescence sont définis par les expressions

$$\begin{aligned} \frac{M_2}{M_0} &= \frac{\pi}{3} f_{ac}^2 \frac{2kT}{\hbar\Omega_0} \left(1 - \frac{3L}{5kT}\right), \\ \frac{M_3}{M_0} &= \frac{\pi}{5} f_{ac}^2 \left[\frac{2kTL}{\hbar\Omega_0} - \hbar\Omega_0\right]. \end{aligned} \tag{68.4}$$

Pour des bandes excitoniques étroites et pour des températures élevées, les raies d'émission et d'absorption évoluent de façon analogue en fonction de la température. Elles ont la même demi-largeur, mais elles sont inversées (asymétries de signes opposés). La courbe d'absorption s'étend du côté des hautes fréquences et la courbe d'émission du côté des basses fréquences.

§ 69. Luminescence chaude

Comme la durée de la relaxation vibrationnelle est habituellement inférieure à la durée de vie radiative des excitations électroniques, la luminescence chaude est beaucoup plus faible que la luminescence thermalisée. Dans certains cas, elle constitue une part notable de la luminescence totale.

Gross, Permogorov et coll. [460] ainsi que Martin et Varma [486] ont observé les spectres de luminescence chaude dans les cristaux de sulfure de cadmium. Dans ces cristaux, les excitons interagissent surtout avec les phonons de la branche optique longitudinale de fréquence $\Omega_0 \approx 310$ cm^{-1}. La constante de liaison exciton-phonon est $\alpha \approx 0{,}7$. C'est pourquoi les processus multiphononiques dans lesquels l'exciton émet en même temps un photon et plusieurs phonons optiques longitudinaux sont peu probables. Les auteurs des travaux [460, 486] estiment que dans ce phénomène la lumière émise par le cristal résulte d'un processus en cascade. Si l'énergie du photon incident $\hbar\omega$ est supérieure à l'énergie du bord inférieur de la bande excitonique E_g, un processus indirect, avec participation d'un phonon compensant la variation d'impulsion, donne naissance à un exciton d'énergie cinétique $\hbar\omega - E_g - \hbar\Omega_0$. La durée de vie de l'exciton par rapport à l'émission d'un phonon optique est $\tau_r \approx 10^{-12}$ s, et sa durée de vie relative à l'émission de lumière est $\tau_T \approx 10^{-8}$ s. Ainsi l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega - 2\hbar\Omega_0$ correspond à une probabilité égale à $w \approx \tau_r/\tau_T \approx 10^{-4}$. La perte d'énergie $\hbar\Omega_0$ est liée à l'émission d'un phonon compensant la variation d'impulsion de l'exciton. Les excitons, lorsqu'ils entrent en interaction avec les phonons optiques transversaux, perdent de l'énergie lors de la thermalisation par quantités discrètes $\hbar\Omega_0$. A chaque n-ième étape de ce processus en cascade, on peut avoir une émission d'un photon avec une probabilité $\sim 10^{-4}$ et d'énergie

$$\hbar\omega - (n+1)\,\hbar\Omega_0. \tag{69.1}$$

Le rayonnement issu du cristal présente à la fois les aspects de la luminescence et de la diffusion Raman. Comme dans le spectre de diffusion Raman, la position des maxima des bandes d'émission change lorsque la fréquence de la lumière incidente varie. Les fréquences d'émission sont distantes d'un nombre entier de fréquence

des vibrations optiques de la raie excitatrice. Il y a une corrélation entre les photons initial et final.

Par ailleurs, l'émission s'amortit dans le temps chaque fois que, dans le processus en cascade, l'exciton perd un quantum d'énergie. Les raies d'émission présentent à 4,2 K une largeur de 3 à 8 cm^{-1}. Lorsque la température augmente les raies s'élargissent et leur intensité diminue. Ceci représente des indices certains de luminescence chaude, avec participation d'états excitoniques réels.

Lorsqu'on excite un cristal de sulfure de cadmium avec une lumière monochromatique, dans une région au-dessous du bord inférieur de la bande excitonique, on observe simplement une diffusion Raman de la lumière avec excitation dans le cristal de un ou deux phonons.

COMPLÉMENTS MATHÉMATIQUES

A. Transformations unitaires des opérateurs

Soit $F(M)$ une certaine fonction de l'opérateur M. Considérons la transformation

$$F_1 = S^+ F(M) S$$

utilisant l'opérateur unitaire

$$S = \exp(-iL), \quad S^+ S = 1, \tag{A.1}$$

où L est un opérateur hermitique, c'est-à-dire $L = L^+$.

Si la fonction $F(M)$ peut être développée en série

$$F(M) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n M^n$$

on a l'égalité opératorielle

$$S^+ F(M) S = F(S^+ M S). \tag{A.2}$$

L'expression (A.2) montre que, pour obtenir la forme de la transformée de la fonction $S^+ F(M) S$, il suffit de connaître la transformée $S^+ M S$ de l'opérateur M lui-même.

Pour calculer cette transformée $S^+ M S$, introduisons l'opérateur auxiliaire

$$S(x) = \exp(-ixL), \tag{A.3}$$

où x est une variable réelle variant de 0 à 1. De la définition (A.1) et de (A.3) il résulte

$$S(0) = 1, \quad S(1) = S. \tag{A.4}$$

Différentions les deux membres de l'égalité

$$M_1(x) = S^+(x) M S(x)$$

par rapport à x. Nous obtenons compte tenu de la définition (A.1) l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dM_1(x)}{dx} = iS^+(x)[L, M] S(x).$$

Résolvons l'équation obtenue compte tenu des conditions aux limites (A.4). Nous obtenons

$$S^+MS = M + i\int_0^1 S^+(x)\,[L,\ M]\,S(x)\,dx. \qquad \text{(A.5)}$$

En particulier, si les égalités

$$[L,\ M] = \lambda, \quad [L,\ \lambda] = 0$$

sont vérifiées, l'expression (A.5) se simplifie notablement

$$S^+MS = M + i\,[L,\ M]. \qquad \text{(A.6)}$$

B. Identités opératorielles

Si le commutateur de deux opérateurs quelconques F et M commute avec chacun d'entre eux, on a l'identité remarquable

$$\exp(\alpha F)\exp(\gamma M) \equiv \exp\{\gamma M + \alpha\gamma\,[F,\ M]\}\exp(\alpha F), \qquad \text{(B.1)}$$

où α et γ sont des opérateurs quelconques commutant avec F et M.

Pour démontrer l'identité (B.1) différentions l'égalité suivante

$$\Lambda(x) = \exp(\alpha Fx)\,M\exp(-\alpha Fx) \qquad \text{(B.2)}$$

par rapport à la variable réelle x. Nous obtenons l'équation

$$\frac{d\Lambda(x)}{dx} = \alpha\exp(\alpha Fx)\,[F,\ M]\exp(-\alpha Fx).$$

Intégrons cette équation sur x variant de 0 à 1, compte tenu de l'égalité (B.2)

$$\exp(\alpha F)\,M\exp(-\alpha F) = M + \alpha\,[F,\ M]. \qquad \text{(B.3)}$$

Multiplions les deux membres de (B.3) par γ:

$$\exp(\alpha F)\,\gamma M = (\gamma M + \alpha\gamma\,[F,\ M])\exp(\alpha F). \qquad \text{(B.4)}$$

Par inductions successives nous obtenons

$$\exp(\alpha L)\,(\gamma M)^n = (\gamma M + \alpha\gamma\,[F,\ M])^n\exp(\alpha F),$$

d'où l'on tire l'identité (B.1) cherchée.

En particulier, lorsque les opérateurs F et M sont les opérateurs de création et d'annihilation de Bose (b_s^+ et b_s) dans l'état s, on peut écrire l'identité (B.1) sous la forme

$$\exp(\alpha b_s)\exp(\gamma b_{s_1}^+) = \begin{cases} \exp(\gamma b_{s_1}^+)\exp(\alpha b_s) & \text{pour } s \neq s_1, \\ \exp(\gamma b_s^+)\,e^{\alpha\gamma}\exp(\alpha b_s) & \text{pour } s = s_1. \end{cases} \qquad \text{(B.5)}$$

En effet, les opérateurs b_s^+ et b_s vérifient les relations de commutation

$$[b_s,\ b_{s_1}^+] = \delta_{ss_1} \quad [b_s,\ b_{s_1}] = 0.$$

Appliquons l'identité opératorielle (B.1) au produit d'opérateurs $\exp(\alpha F + \beta M) \exp(-\alpha F)$. Après une transformation simple nous obtenons

$$\exp(\alpha F+\beta M) \exp(-\alpha F) \exp\left(\tfrac{1}{2}\alpha\beta [M, L]\right) =$$

$$= \exp(-\alpha F) \exp(\alpha L+\beta M) \exp(-\beta M) \exp\left(-\tfrac{1}{2}\alpha\beta [M, L]\right).$$

De l'identité obtenue et de (B.1), il résulte que l'opérateur

$$\Lambda(\alpha, \beta) \equiv \exp(-\beta M) \exp(\alpha F+\beta M) \exp(-\alpha F) \times$$

$$\times \exp\left(\tfrac{1}{2}\alpha\beta [M, L]\right) \qquad \text{(B.6)}$$

commute avec les opérateurs F et M et ne dépend pas des valeurs de α et de β. Pour $\alpha = \beta = 0$, on obtient directement de l'expression (B.6) que l'opérateur Λ est égal à l'unité, et vu que Λ ne dépend pas de α et de β l'égalité

$$\Lambda(\alpha, \beta) = 1 \qquad \text{(B.7)}$$

est identiquement vérifiée. Cette identité peut s'écrire

$$\exp(\alpha F+\beta M) \equiv \exp(\beta M) \exp(\alpha F) \exp\left(-\tfrac{1}{2}[F, M]\right). \qquad \text{(B.8)}$$

Cette identité fut démontrée par Weyl en 1928 et est appelée *identité de Weyl.*

En particulier, lorsque les opérateurs F et M sont les opérateurs de Bose b_s^+ et b_s, l'identité de Weyl devient

$$\exp(\alpha b_s^+ + \beta b_s) \equiv \exp(\beta b_s) \exp(\alpha b_s^+) \exp\left(-\tfrac{1}{2}\alpha\beta\right). \qquad \text{(B.9)}$$

En utilisant (B.1) cette identité devient

$$\exp(\alpha b_s^+ + \beta b_s) = \exp(\alpha b_s^+) \exp(\beta b_s) \exp\left(\tfrac{1}{2}\alpha\beta\right). \qquad \text{(B.10)}$$

C. Calcul de la valeur moyenne des fonctions d'opérateurs de Bose dans des états à nombre de particules déterminé

La fonction d'onde $|n_s\rangle$ d'un système constitué de n_s quanta (bosons) dans l'état s peut être exprimée en fonction des opérateurs de Bose b_s^+ et de l'état vide $|0\rangle$

$$|n_s\rangle = (n_s!)^{-1/2} (b_s^+)^{n_s} |0\rangle. \qquad \text{(C.1)}$$

Les fonctions $|n_s\rangle$ sont fonctions propres de l'opérateur énergie $H = \sum_s \hbar\Omega_s (b_s^+ b_s + {}^1/_2)$, c'est pourquoi elles constituent, pour

$n_s = 0, 1, \ldots$ un système complet de fonctions orthonormées. Les éléments matriciels des opérateurs $(b_s^+)^{m_s}$ et $(b_s)^{m_s}$ sur le système orthonormé (C.1) sont définis par les égalités

$$\begin{aligned} \langle \nu_\lambda | (b_s^+)^{m_s} | n_s \rangle &= \sqrt{\frac{(n_s+m_s)!}{n_s!}}\, \delta_{s,\lambda}\delta_{\nu_s,\, n_s+m_s}, \\ \langle \nu_\lambda | (b_s)^{m_s} | n_s \rangle &= \sqrt{\frac{n_s!}{(n_s-m_s)!}}\, \delta_{s,\lambda}\delta_{\nu_s,\, n_s-m_s}. \end{aligned} \tag{C.2}$$

En utilisant (C.2) nous trouvons la valeur moyenne des opérateurs produits

$$\begin{aligned} \langle n_s | (b_s)^{m_s} (b_s^+)^{\nu_s} | n_s \rangle &= (n_s+m_s)!\,(n_s!)^{-1}\, \delta_{\nu_s,\, m_s}, \\ \langle n_s | (b_s^+)^{m_s} (b_s)^{\nu_s} | n_s \rangle &= n_s!\,[(n_s+m_s)!]^{-1}\, \delta_{\nu_s,\, m_s}. \end{aligned} \tag{C.3}$$

Développons les exponentielles en séries et utilisons (C.3). Nous trouvons les égalités

$$\begin{aligned} \langle n_s | e^{\alpha b_s} e^{\beta b_s^+} | n_s \rangle &= \sum_{m_s=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^{m_s}(n_s+m_s)!}{(m_s!)^2\, n_s!}, \\ \langle n_s | e^{\beta b_s^+} e^{\alpha b_s} | n_s \rangle &= \sum_{m_s=0}^{\infty} \frac{(\alpha\beta)^{m_s}\, n_s!}{(m_s!)^2\,(n_s-m_s)!}. \end{aligned} \tag{C.4}$$

D. Valeur moyenne statistique des opérateurs de Bose (de phonons)

L'état des phonons du cristal, à la température T, est défini par la matrice densité

$$\rho = \exp(-\beta H)/\mathrm{Tr}\,\{\exp(-\beta H)\}, \tag{D.1}$$

où

$$H = \sum_s \varepsilon_s (b_s^+ b_s + {}^1/_2) \tag{D.2}$$

est l'opérateur énergie des phonons. L'indice s numérote leur état,

$$\beta \equiv (kT)^{-1}, \quad \varepsilon_s = \hbar\Omega_s.$$

La moyenne statistique de n'importe quel opérateur A constitué d'opérateurs de phonons b_s^+ et b_s est déterminée par la relation

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho A) \equiv \sum_{s,\, s_1} \rho_{ss_1} A_{s_1 s}. \tag{D.3}$$

Dans la représentation des fonctions propres $|\, n_s\rangle$ de l'opérateur (D.2), la matrice densité (D.1) est diagonale et ses éléments sont

$$\langle n_s | \rho | n_s \rangle = (1 - e^{-\beta\varepsilon_s}) \exp(-\beta n_s \varepsilon_s).$$

Dans cette représentation, pour un état s donné, l'égalité (D.3) s'écrit

$$\langle A_s\rangle = [1-\exp(-\beta e_s)]\sum_{n_s=0}^{\infty}\langle n_s|A_s|n_s\rangle\exp(-\beta n_s e_s). \qquad (D.4)$$

Appliquons cette équation à quelques cas particuliers:

a) Supposons que A_s coïncide avec l'opérateur du nombre de phonons dans l'état s, c'est-à-dire $A_s \equiv \hat{n}_s = b_s^+ b_s$. Alors $\langle n_s \mid \hat{n}_s \mid n_s\rangle = n_s$, et nous obtenons à partir de l'équation (D.4)

$$\langle n_s\rangle = \langle b_s^+ b_s\rangle = [e^{\beta e_s}-1]^{-1}, \qquad (D.5)$$

$$\langle b_s b_s^+\rangle = 1+\langle n_s\rangle = [1-e^{-\beta e_s}]^{-1}, \qquad (D.6)$$

$$2\langle n_s\rangle + 1 = \coth\left(\frac{1}{2}\beta e_s\right).$$

b) Soit $A_s = \exp(\alpha b_s)\exp(\gamma b_s^+)$. Dans ce cas, substituant la valeur (C.4) dans (D.4) nous trouvons

$$\langle e^{\alpha b_s} e^{\gamma b_s^+}\rangle = (1-e^{-\beta e_s})\sum_{m_s n_s}\frac{(\alpha\gamma)^{m_s}(n_s+m_s)!\,e^{-\beta n_s e_s}}{(m_s!)^2\, n_s!}. \qquad (D.7)$$

Sachant que

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(n+m)!}{n!\,m!}e^{-xn} = \left[\sum_{n=0}^{\infty}e^{-xn}\right]^{m+1} = [1+e^{-x}]^{-m-1},$$

compte tenu de (D.6) on peut écrire

$$[1-e^{-\beta e_s}]\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(n_s+m_s)!}{n_s!\,m_s!}e^{-\beta n_s e_s} = [1+\langle n_s\rangle]^{m_s}.$$

Substituons cette valeur dans (D.7). Nous obtenons l'expression finale

$$\langle e^{\alpha b_s} e^{\gamma b_s^+}\rangle = \sum_{m_s=0}^{\infty}\frac{(\alpha\gamma)^{m_s}}{m_s!}(1+\langle n_s\rangle)^{m_s} = \exp\{\alpha\gamma[1+\langle n_s\rangle]\} \qquad (D.8)$$

ou

$$\langle\exp(\alpha b_s)\exp(\gamma b_s)\rangle = \exp\{\alpha\gamma\langle b_s b_s^+\rangle\}. \qquad (D.9)$$

De la même manière on peut démontrer l'égalité

$$\langle\exp(\gamma b_s^+)\exp(\alpha b_s)\rangle = \exp\{\alpha\gamma\langle b_s^+ b_s\rangle\}. \qquad (D.10)$$

c) Soit

$$A_s \equiv \exp[\alpha^* b_s^* - \alpha b_s]\exp[\gamma b_s - \gamma^* b_s^+]. \qquad (D.11)$$

Utilisons l'identité de Weyl (B.10) :

$$A_s = e^{-\alpha b_s} e^{\alpha^* b_s^+} e^{\gamma b_s} e^{-\gamma^* b_s^+} \exp\left\{\frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\beta|^2)\right\}.$$

A l'aide de (B.1) transformons le deuxième et le troisième facteur :

$$A_s = \exp\{(\gamma - \alpha)\, b_s\} \exp\{(\alpha^* - \gamma^*)\, b_s^+\} \exp\left\{\frac{1}{2}[|\alpha|^2 + |\beta|^2 - 2\alpha^*\gamma]\right\}.$$

D'après (D.8) on peut écrire

$$\langle e^{(\gamma-\alpha)b_s} e^{(\alpha^*-\gamma^*)b_s^+}\rangle = \exp\{(\langle n_s\rangle + 1)[\alpha\gamma^* + \gamma\alpha^* - |\alpha|^2 - |\gamma|^2]\},$$

nous obtenons l'expression finale

$$\langle \exp[\alpha^* b_s^+ - \alpha b_s] \exp[\gamma b_s - \gamma^* b_s^+]\rangle =$$

$$= \exp\left\{\alpha\gamma^*(\langle n_s\rangle + 1) + \gamma\alpha^* \langle n_s\rangle - \left[\langle n_s\rangle + \frac{1}{2}\right](|\alpha|^2 + |\gamma|^2)\right\}. \quad \text{(D.12)}$$

E. Equation pour la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction de Green

Dans un système décrit par l'hamiltonien H, la fonction de Green retardée de deux opérateurs a et b est définie par l'expression

$$\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\ \mathrm{Tr}\ \langle\rho\,[a(t),\ b(0)]\rangle, \quad \text{(E.1)}$$

où $\Theta(t)$ est la fonction échelon ; Tr $\langle\rho F\rangle$ indique la moyenne statistique de l'opérateur F prise à l'aide de la matrice densité (10.1). Les opérateurs a et b agissent dans le même espace que H,

$$a(t) = \exp(iHt/\hbar)\, a \exp(-iHt/\hbar).$$

Ainsi la variation des opérateurs au cours du temps est caractérisée par l'équation

$$i\hbar \frac{da}{dt} = [a,\ H]. \quad \text{(E.2)}$$

La transformée de Fourier $\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}$ par rapport au temps de la fonction de Green retardée (E.1) est

$$\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tilde{\omega}t}\langle\langle a;\ b\rangle\rangle_t\, dt, \quad \tilde{\omega} = \omega + i\gamma. \quad \text{(E.3)}$$

Substituons (E.1) dans (E.3) et intégrons par parties. Compte tenu de (E.2), nous obtenons l'équation

$$\hbar\tilde{\omega}\langle\langle a; b\rangle\rangle_{\tilde{\omega}} = \mathrm{Tr}\ \langle\rho\,[a,\ b]\rangle + \langle\langle [a, H];\ b\rangle\rangle_{\tilde{\omega}}. \quad \text{(E.4)}$$

Appliquons cette équation à la transformée de Fourier suivante $\langle\langle [a, H]; b\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}}$. Nous obtenons ainsi une autre équation

$$\hbar\widetilde{\omega}\langle\langle [a, H]; b\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}} = \mathrm{Tr}\,\langle\rho\,[[a, H], b]\rangle + \langle\langle [[a, H], H]; b\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}},$$

et ainsi de suite. Nous obtenons un système d'équations consécutives pour des fonctions de Green de plus en plus compliquées. Pour résoudre approximativement un tel système, on peut formellement arrêter le développement à un certain ordre. On peut alors obtenir une valeur approchée de $\langle\langle a, b^{\omega}\rangle\rangle$ sans calculer la fonction de Green retardée elle-même.

Si, dans l'expression (E.1), la moyenne est prise sur l'état fondamental, c'est-à-dire

$$\langle\langle a; b\rangle\rangle_t \equiv -i\Theta(t)\,\langle 0 \mid [a(t), b(0)] \mid 0\rangle, \tag{E.5}$$

l'équation (E.4) devient

$$\hbar\widetilde{\omega}\,\langle\langle a; b\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}} = \langle 0 \mid [a, b] \mid 0\rangle + \langle\langle [a, H]; b\rangle\rangle_{\widetilde{\omega}}. \tag{E.6}$$

F. Equation de Dyson

Pour chercher les valeurs propres et les fonctions propres de l'hamiltonien

$$H = H_0 + V \tag{F.1}$$

connaissant celles de H_0, il est commode d'utiliser la fonction de Green donnée dans la représentation énergétique.

La fonction de Green $G(\widetilde{E})$ de l'opérateur (F.1) est définie comme la solution de l'équation

$$(\widetilde{E} - H)\,G(\widetilde{E}) = 1, \quad \widetilde{E} = E + i\eta, \quad \eta \to +0. \tag{F.2}$$

On peut écrire formellement la solution de (F.2) sous la forme

$$G(\widetilde{E}) = (\widetilde{E} - H)^{-1}. \tag{F.3}$$

Ceci montre que les valeurs propres de l'opérateur H sont les pôles de la fonction de Green.

La fonction (F.3) vérifie l'équation de Dyson

$$G(\widetilde{E}) = G^{(0)}(\widetilde{E}) + G^{(0)}(\widetilde{E})\,VG(\widetilde{E}), \tag{F.4}$$

où

$$G^{(0)}(\widetilde{E}) = (\widetilde{E} - H_0)^{-1} \tag{F.5}$$

est la fonction de Green de l'opérateur H_0.

L'équation de Dyson (F.4) résulte directement de l'identité opératorielle

$$(\widetilde{E} - H)^{-1} \equiv (\widetilde{E} - H_0)^{-1} + (\widetilde{E} - H_0)^{-1}\,V\,(\widetilde{E} - H)^{-1}. \tag{F.6}$$

Pour vérifier cette identité, il suffit de multiplier à droite les deux membres de (F.6) par l'opérateur $(\widetilde{E} - H)$.

L'équation opératorielle (F.4) peut être écrite sous forme matricielle, en utilisant un système de fonctions orthonormées agissant sur le même espace de définition que H_0 et V. Le mieux est de choisir le système de fonctions orthonormées de l'opérateur H_0.

Si les égalités

$$(H_0 - e_\lambda) \mid \lambda\rangle = 0, \quad \langle\lambda \mid \lambda'\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \tag{F.7}$$

sont vérifiées, la fonction de Green de l'opérateur H_0 sera d'après (F.5) et (F.7)

$$G^{(0)}_{\lambda\lambda'}(\widetilde{E}) = \delta_{\lambda\lambda'}[\widetilde{E} - e_\lambda]^{-1}. \tag{F.8}$$

L'équation de Dyson (F.4) devient un système d'équations

$$G_{\lambda\lambda'}(\widetilde{E}) = \frac{\delta_{\lambda\lambda'}}{\widetilde{E} - e_\lambda} + \sum_{\lambda''} \frac{V_{\lambda\lambda''} G_{\lambda''\lambda'}}{E - e_{\lambda''}}. \tag{F.9}$$

En théorie du solide les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé H_0 sont données sous la forme matricielle suivante :

$$\sum_{\mathbf{m}} \{e_\lambda \delta_{\mathbf{nm}} - H^{(0)}_{\mathbf{nm}}\} \varphi_\lambda(\mathbf{m}) = 0,$$

où **n** et **m** sont des vecteurs du réseau. Les fonctions $\varphi_\lambda(\mathbf{m})$ vérifient les conditions

$$\sum_{\lambda} \varphi^*_\lambda(\mathbf{n})\, \varphi_\lambda(\mathbf{m}) = \delta_{\mathbf{nm}}, \quad \sum_{\mathbf{n}} \varphi^*_\lambda(\mathbf{n})\, \varphi_{\lambda'}(\mathbf{n}) = \delta_{\lambda\lambda'}.$$

Dans ce cas l'équation de Dyson (F.9) s'écrit

$$G_{\mathbf{nm}}(\widetilde{E}) = G^{(0)}_{\mathbf{nm}}(\widetilde{E}) + \sum_{\mathbf{p},\,\mathbf{l}} G^{(0)}_{\mathbf{np}}(\widetilde{E})\, V_{\mathbf{pl}} G_{\mathbf{lm}}(\widetilde{E}) \tag{F.10}$$

où

$$G^{(0)}_{\mathbf{nm}}(\widetilde{E}) = (\widetilde{E} - H_0)^{-1}_{\mathbf{nm}} = \sum_{\lambda} \frac{\varphi_\lambda(\mathbf{n})\, \varphi^*_\lambda(\mathbf{m})}{E - e_\lambda}. \tag{F.11}$$

Dans un cristal homogène, il y a une symétrie translationnelle $H_{\mathbf{nm}} = H_{\mathbf{n}-\mathbf{m}}$. Lorsqu'on étudie des états à une particule définis par les fonctions d'onde

$$\varphi_\lambda(\mathbf{n}) \equiv \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{kn}} \tag{F.12}$$

et les énergies $e_{\mathbf{k}}$, la fonction de Green du mouvement libre est

$$G^{(0)}_{\mathbf{nm}}(\widetilde{E}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{n} - \mathbf{m})]}{E - e_{\mathbf{k}}}. \tag{F.13}$$

BIBLIOGRAPHIE

1. *А. И. Китайгородский*, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950.
2. *Г. Я. Любарский*, Теория групп и ее применения в физике, Гостехиздат, 1957.
3. *E. Wigner*, Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra, New York, 1961.
4. *C. Herring*, Effect of time-reversal symmetry on energy bands of crystals, Phys. Rev, 52, 361 (1937).
5. *A. Davydov*, Quantum Mechanics, Neo-Press, Michigan, U.S.A., 1966.
6. *R. E. Peierls*, Zur kinetischen Theorie der Warmeleitung in Kristallen, Ann. Phys. (5) 3, 1055 (1929).
7. *R. Berman, F. Simon, J. Wilks*, Thermal conductivity of dielectric crystals: The « Umklapp process », Nature 168, 277 (1951).
8. *Kun Huang*, On the interaction between the radiation field and ionic crystals, Proc. Roy. Soc. A208, 352 (1951).
9. *J. J. Hopfield*, Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals, Phys. Rev. 112, 1555 (1958).
10. *C. H. Henry, J. J. Hopfield*, Raman scattering by polaritons, Phys. Rev. Letts 15, 964 (1965).
11. *S. P. Porto, B. Tell, T. Damen*, Near-forward Raman scattering by polaritons, Phys. Rev. Letts 16, 450 (1966).
12. *J. F. Scott, L. E. Cheesman, S. P. Porto*, Polariton spectrum of α-Quartz, Phys. Rev. 162, 834 (1967).
13. *Б. Н. Маврин, Т. Е. Абрамович, Х. Е. Стерин*, О поперечных поляритонах в кристалле $LiNbO_3$, ФТТ 14, 1810 (1972).
14. *Б. Н. Маврин, Т. Е. Абрамович, Х. Е. Стерин*, О верхней ветви обыкновенных поляритонов в кристалле $LiNbO_3$, ФТТ 14, 3054 (1972).
15. *Б. Н. Маврин, Х. Е. Стерин*, Поляритоны в двуосном кристалле $Ba_2NaNb_5O_{15}$, ФТТ 14, 2774 (1972).
16. *H. J. Benson, D. L. Mills*, Theory of light scattering from polaritons in the presence of lattice damping, Phys. Rev. B1, 4835 (1970).
17. *R. Claus*, Polaritons in $LiJO_3$, Z. Naturforsch. 25a, 306 (1970).
18. *H. F. Ruthoff, R. H. Pautell, B. C. Huth, M. A. Chacon*, Nearforward Raman scattering in $LiNbO_3$, J. Appl. Phys. 39, 2144 (1968).
19. *E. Burstein, S. Ushioda, A. Pinzuk*, Raman scattering by polaritons, Solid State Comm. 6, 407 (1968).
20. *В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург*, К теории комбинационного рассеяния света с образованием поляритонов, ЖЭТФ 61, 1243 (1971).
21. *В. В. Обуховский, В. Л. Стрижевский*, Параметрическая люминесценция в кристаллах с возбуждением поляритонов, ЖЭТФ 57, 520 (1969).
22. *В. В. Обуховский, В. Л. Стрижевский*. Комбинационное рассеяние света на поляритонах, УФЖ 14, 1461 (1969).

23. *V. V. Obukhowskii, H. Ponath, V. L. Strizhevskii*, Spontaneous Raman scattering by polaritons, Phys. stat. sol. 41, 837, 847 (1970).
24. *В. Л. Стрижевский, В. В. Обуховский, Г. Э. Понат*, Теория вынужденного комбинационного рассеяния света на поляритонах, ЖЭТФ 61, 537 (1971).
25. *В. Л. Стрижевский*, Теория вынужденного комбинационного рассеяния света на поляритонах в кубических и одноосных кристаллах, ЖЭТФ 62, 1446 (1972).
26. *H. Ponath, V. L. Strizhevskii, Ju. N. Jashkir*, The influence of polariton motion on the polariton Raman scattering spectra, Phys. stat. sol. (b) 69, 673 (1975).
27. *В. Н. Ежельянов, Ю. А. Климонтович*, К теории параметрического рассеяния света на поляритонах, ЖЭТФ 62, 778 (1972).
28. *V. L. Strizhevskii, V. V. Obukhovskii*, Fluctuation-dissipation theory of polariton Raman scattering in the vicinity of phonon resonance, Phys. stat. sol. (b) 53, 603 (1972).
29. *L. S. Kothari, K. S. Singwi*, Interaction of thermal neutrons with solids, Solid State Phys. 8, 109 (1959).
30. *I. Waller, P. O. Froman*, On neutron diffraction phenomena according to the kinematical theory, Arkiv. Physik 4, 183 (1952).
31. *А. Ахиезер, И. Померанчук*, Некоторые вопросы теории ядра, Гостехиздат, 1950.
32. *А. С. Давыдов*, Теория молекулярных экситонов, « Наука », 1968.
33. *G. Placzek, L. van Hove*, Crystal dynamics and inelastic scattering of neutrons, Phys. Rev. 93, 1207 (1954).
34. *A. T. Stewart, B. N. Brockhouse*, Vibration spectra of vanadium and Mn — Co alloy by neutron spectrometry, Revs. Mod. Phys. 30, 236 (1958).
35. *B. N. Brockhouse, A. T. Stewart*, Normal modes of aluminum by neutron spectroscopy, Revs. Mod. Phys. 30, 236 (1958).
36. *D. Bohm, D. Pines*, Collective description of electron interaction, Phys. Rev. 82, 625 (1951); 85, 338 (1952).
37. *D. Pines*, Electrons and Plasmons, Nuovo Cimento, Suppl. 7, N° 2, 329 (1952).
38. *D. Pines*, Elementary Excitations in Solids, New York, 1963.
39. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической физике и механике, Физматгиз, 1961.
40. *L. Landau, E. Lifchitz*, Electrodynamique des milieux continus, Editions Mir, Moscou, 1969.
41. *J. Hubbard*, The dielectric theory of electronic interactions in solids, Proc. Phys. Soc. A68, 976 (1955).
42. *А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский*, Спиновые волны, « Наука », 1967.
43. *А. И. Ахиезер*, Спиновые волны в ферромагнетиках и антиферромагнетиках, УФН 71, 533 (1960); 72, 3 (1960).
44. *J. Van Kronendonk, J. H. Van Vleck*, Spin waves, Revs. Mod. Phys. 30, 1 (1958).
45. *Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов*, Приближенный метод нахождения низших энергетических уровней электронов в металлах, ЖЭТФ 19, 256 (1949).
46. *С. В. Тябликов*, Методы квантовой теории магнетизма, « Наука », 1965.
47. *В. П. Силин*, Колебания ферми-жидкости, находящейся в магнитном поле, ЖЭТФ 33, 1227 (1957).
48. *В. П. Силин*, Колебания вырожденной электронной жидкости, ЖЭТФ 35, 1243 (1958).
49. *P. M. Platzman, P. A. Wolf*, Spin-wave excitation in nonferromagnetic metals, Phys. Rev. Letts 18, 280 (1967).

50. *S. Shultz, G. Danifer*, Observation of spin waves in sodium and potassium, Phys. Rev. Letts 18, 283 (1967).
51. *С. И. Пекар*, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
52. *Э. И. Рашба, В. И. Шека*, Симметрия энергетических зон в кристаллах типа вюртцита. Физика твердого тела. Сб. ст. II, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 162.
53. *J. J. Hopfield*, Exciton states and band structure in CdS and CdSe, J. Appl. Phys. (Suppl.) 32, 2277 (1961).
54. *М. С. Бродин, А. В. Крицкий, М. И. Страшникова*. Тонкая структура экситонных полос и петля экстремумов зон кристаллов CdS и CdSe, Письма в ЖЭТФ 10, 217 (1959).
55. *И. М. Лифшиц, М. И. Каганов* и др., Электронная теория металлов, «Наука», 1971.
56. *W. Harrison*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, 1966.
57. *Ch. Wert, R. Thomson*, Physics of Solids, New York, 1964.
58. *W. Schockley*, Electrons and Holes in Semiconductors, New York, 1950. *L. Landau*, Diamagnetismus der Metalle, Zs. Phys. 64, 629 (1930).
59. *M. H. Johnson, B. A. Lippmann*, Motion in constant magnetic field, Phys.
60 Rev. 76, 828 (1949).
61. *Я. Г. Дорфман*, Парамагнитный и диамагнитный резонанс электронов. проводимости, ДАН СССР 81, 756 (1951).
62. *R. B. Dingle*, Some magnetic properties of metals. III, Diamagnetic resonance, Proc. Roy. Soc. A212, 38 (1952).
63. *Э. А. Канер* и др., Теория циклотронного резонанса в металлах, ЖЭТФ 30, 811 (1956).
64. Э. А. Канер, Циклотронный резонанс в пленках, ДАН СССР 119, 471 (1958).
65. *М. С. Хайкин*, Прямое измерение импульса электронов проводимости металла, ЖЭТФ 41, 1773 (1961).
66. *И. М. Лифшиц*, Квантовый циклотронный резонанс в металлах, ЖЭТФ 40, 1235 (1961).
67. *Г. Е. Зильберман*, Электрон в периодическом электрическом и однородном магнитных полях, ЖЭТФ 32, 296 (1957); 33, 387 (1957).
68. *J. H. Condon*, Nonlinear de Haas — van-Alphen effect and magnetic domains in Berylium, Phys. Rev. 145, 526 (1965).
69. *И. А. Привороцкий*, Теория доменной стенки в металлах в условиях эффекта де Гааза — ван-Альвена, Письма в ЖЭТФ 5, 280 (1967).
70. *И. М. Лифшиц, А. М. Косевич*, К теории магнитной восприимчивости металлов при низких температурах, ЖЭТФ 29, 730 (1955).
71. *R. B. Dingle*, Some magnetic properties of metals, Proc. Roy. Soc. A211, 517 (1952).
72. *И. М. Лифшиц, А. В. Погорелов*, Об определении поверхности Ферми и скоростей электрона в металлах по осцилляциям магнитной восприимчивости, ДАН СССР 96, 1143 (1954).
73. *И. М. Лифшиц, М. И. Каганов*, Некоторые вопросы электронной теории металлов, УФН 69, 419 (1959).
74. *E. M. Gunnersen*, The de Haas — van-Alphen effect in Aluminium, Phil. Trans, Roy. Soc. A249, 299 (1957)
75. *И. М. Дмитриенко, Б. Е. Веркин, Б. Г. Лазарев*, Магнитные свойства металлов при низких температурах. ЖЭТФ 35, 328 (1958).
76. *А. М. Косевич*, Эффект де Гааза — ван-Альвена в импульсных магнитных полях, ЖЭТФ 35, 738 (1958).
77. *M. H. Cohen, L. M. Falicov*, Magnetic breakdown in crystals, Phys. Rev. Letts 7, 231 (1961).
78. *E. I. Blount*, Bloch electrons in magnetic field, Phys. Rev. 126, 1636 (1962).

79. *А. А. Слуцкий*, Динамика электронов проводимости в условиях магнитного пробоя, ЖЭТФ 53, 767 (1967).
80. *J. R. Reitz*, Magnetic breakdown in metals, J. Phys. Chem. Solids 25, 53 (1964).
81. *M. G. Priestley, L. M. Falicov, G. Weisz*, Experimental and theoretical study of magnetic breakdown in Magnesium, Phys. Rev. 131, 617 (1963).
82. *Б. И. Давыдов, И. Я. Померанчук*, О влиянии магнитного поля на электропроводимость монокристаллов висмута при низких температурах, ЖЭТФ 9, 1294 (1939).
83. *Н. Б. Брандт, Е. А. Свистова, Р. Г. Валеев*, Наблюдение перехода полупроводник — металл в магнитном поле, Письма в ЖЭТФ 6, 724 (1967).
84. *Н. Б. Брандт, Е. А. Свистова, Ю. Г. Каширский, Л. В. Ленько*, Аномалии продольного сопротивления полупроводниковых сплавов Bi — Sb в магнитном поле до 500 *кэ* при гелиевых температурах, Письма в ЖЭТФ 7, 441 (1968).
85. *Н. Б. Брандт* и др., Превращение металла в диэлектрик и особенности электронных характеристик металлов в сильных магнитных полях, ЖЭТФ 48, 1206 (1965).
86. *Н. Б. Брандт, Е. А. Свистова, Т. В. Горская*, Электрическое сопротивление сурьмы в магнитном поле до 420 *кэ* при температуре жидкого гелия, ЖЭТФ 53, 1274 (1967).
87. *О. В. Константинов, В. И. Перель*, О возможности прохождения электромагнитных волн через металл в сильном магнитном поле, ЖЭТФ 38, 161 (1960).
88. *R. Bowers, C. Legendy, F. Rose*, Oscilatory galvanomagnetic effect in metallic Sodium, Phys. Rev. Letts 7 339 (1961).
89. *В. Г. Скобов, Э. А. Канер*, Теория связанных электромагнитных и звуковых волн в металлах в магнитном поле, ЖЭТФ 46, 273 (1964).
90. *Э. А. Канер, В. Г. Скобов*, Теория резонансного возбуждения слабозатухающих электромагнитных волн в металлах, ЖЭТФ 45, 610 (1963).
91. *G. A. Williams*, Alphen wave propagation in solid state plasmas, Phys. Rev. A139, 771 (1965).
92. *W. M. Walsh, P. M. Platzman*, Excitation of plasma waves near cyclotron resonance in Potassium, Phys. Rev. Letts 15, 784 (1965).
93. *Э. А. Канер, В. Г. Скобов*, Электромагнитные возбуждения металла вблизи циклотронного резонанса, ФТТ 6, 1104 (1964).
94. *М. Фишер, В. В. Лаврова, В. А. Юдин, О. В. Константинов, В. Г. Скобов*, Допплероны в кадмии, ЖЭТФ 60, 769 (1971).
95. *A. B. Pippard*, The Dynamics of Conduction Electrons, N. Y., 1965.
96. *А. Г. Самойлович, И. Я. Корнблит, И. В. Даховский, В. Д. Искра*, Решение кинетического уравнения при анизотропном рассеянии электронов, ФФТ 3, 2939 (1961).
97. *А. Г. Самойлович, И. Я. Корнблит, И. В. Даховский*, Анизотропное рассеяние электронов на ионизированных примесях, ДАН СССР 139, 355 (1961).
98. *П. И. Баранский, В. М. Бабич, И. В. Даховский*, Магнитосопротивление *n*-Ge в области промежуточных магнитных полей, УФЖ 14, 343 (1969).
99. *P. I. Baranskii, I. S. Burda, I. V. Dakhovskii, V. V. Kolomoetz*, Piezoresistance and magnetopiezoresistance of *n*-Ge in the [110] direction, Phys. stat. sol. (b) 46, 791 (1971).
100. *П. И. Баранский, И. С. Бурда, И. В. Даховский, В. В. Коломоец*, Магнетопьезосопротивление *n*-Ge в направлении [111], ФТП 5, 1614 (1971).
101. *V. M. Babich, P. I. Baranskii, S. L. Korolyk, A. G. Samoilovich, T. N. Chelova*, Transverse magnetoresistance of *n*-type Ge in quantizing magnetic fields, Phys. stat. sol. (b) 55, 457 (1973).

102. *P. I. Baranskii, S. L. Korolyk, A. G. Samoilovich, V. D. Yagolnik*, Longitudional magnetoresistance of *n*-type Germanium in the quantum limit, Phys. stat. sol. (b) **60**, 203 (1973).
103. *И. М. Лифшиц, В. Г. Песчанский*, Гальваномагнитные характеристики металлов с открытыми поверхностями Ферми, ЖЭТФ **35**, 1251 (1958).
104. *H. Bommel*, Ultrasonic attenuation in superconducting and normal-conducting tin at low temperatures, Phys. Rev. **100**, 578 (1955).
105. *R. Morse, H. Bohm, J. Gavenda*, Electron resonances with ultrasonic waves in copper, Phys. Rev. **109**, 1394 (1958).
106. *A. B. Pippard*, A proposal determining the Fermi surface by magnetoacoustic resonance, Phil. Mag. **2**, 1147 (1957).
107. *В. Л. Гуревич*, Поглощение ультразвука в металле в магнитном поле, ЖЭТФ **37**, 71, 1680 (1959).
108. *Э. А. Канер*, Теория акустического циклотронного резонанса в металлах, ЖЭТФ **43**, 216 (1962).
109. *B. Roberts*, Ultrasonic cyclotron resonance in Gallium, Phys. Rev. Letts **6**, 453 (1961).
110. *Э. А. Канер, В. Г. Песчанский, И. А. Приворецкий*, К теории магнитоакустического резонанса в металлах ЖЭТФ **40**, 214 (1961).
111. *А. А. Галкин, Э. А. Канер, А. П. Королюк*, О новом типе осцилляций коэффициента поглощения ультразвука в металлах в магнитном поле, ДАН СССР **134**, 74 (1960).
112. *В. Л. Гуревич, В. Г. Скобов, Ю. А. Фирсов*, Гигантские квантовые осцилляции поглощения звука металлами в магнитном поле, ЖЭТФ **40**, 786 (1961).
113. *Y. Shaptra, B. Lax*, Line shape and amplitude of giant quantum oscillations in ultrasonic absorption, Phys. Rev. **138**, A1191 (1965).
114. *В. Л. Гуревич, Ю. М. Гальперин, С. В. Ганцевич*, Гигантские осцилляции поглощения звука металлами в случае открытых траекторий, ЖЭТФ **56**, 1728 (1969).
115. *J. Bardeen, W. Shockly*, Deformation potential and mobilities in nonpolar crystals, Phys. Rev. **80**, 72 (1950).
116. *Л. Ландау, Е. Лифшиц*, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1954.
117. *С. В. Тябликов*, Энергетический спектр электронов в ионных кристаллах, ДАН УССР № 4, 239 (1951).
118. *A. Radkowsky*, Temperature dependance of electron energy levels in solids, Phys. Rev. **73**, 749 (1948).
119. *М. Ф. Дейген, С. И. Пекар*, О состояниях электрона проводимости в идеальном гомеополярном кристалле, ЖЭТФ **21**, 803 (1951).
120. *Y. Toyozawa*, Self-trapping of an electron by the acoustical mode of lattice vibration, Progr. Theor. Phys. **26**, 29 (1961).
121. *М. Ф. Дейген*, Теория локальных состояний в изотропном гомеополярном кристалле, ЖЭТФ **31**, 504 (1956).
122. *L. Landau*, Über die Bewegung der Electronen in Kristallgitter, Phys. Z. Sowjetunion **3**, 664 (1933).
123. *С. И. Пекар*, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951.
124. *С. В. Тябликов*, К теории поляронов, ЖЭТФ **22**, 513 (1952).
125. *С. В. Тябликов*, Об энергетическом спектре электрона в полярном кристалле, ЖЭТФ **23**, 381 (1954).
126. *H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zienau*, Properties of slow electrons in polar materials, Phil. Mag. **41**, 221 (1950).
127. *H. Fröhlich*, Electrons in lattice fields. Advance in Phys. **3**, 325 (1954).
128. *J. Markham, F. Seitz*, The binding energy for self-trapped electron in NaCl, Phys. Rev. **74**, 1014 (1948).
129. *Л. Д. Ландау, С. И. Пекар*, Эффективная масса полярона, ЖЭТФ **18**, 419 (1948).

130. *Н. Н. Боголюбов*, Об одной новой форме адиабатической теории возмущений в задаче о взаимодействии частицы с квантовым полем, УМЖ 2, 3 (1950).
131. *Y. Toyozawa*, Exciton lattice interaction. Fluctuation, relaxation and defects formation. Technical Report ISSP, Japan. Ser. a, N° 648 (1974).
132. *A. Sumi, Y. Toyozawa*, Discontinuity in the polaron ground state, J. Phys. Soc. Japan 35, 137 (1973).
133. *T. D. Lee, F. E. Low, D. Pines*, The motion of slow electrons in polar crystals, Phys. Rev. 90, 297 (1953).
134. *M. Born, J. Oppenheimer*, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
135. *С. В. Тябликов*, Адиабатическая теория возмущений в задаче о взаимодействии частиц с квантованным полем, ЖЭТФ 21, 377 (1951).
136. *T. D. Lee, D. Pines*, The motion of slow electrons in polar crystals, Phys. Rev. 88, 960 (1952).
137. *А. С. Давыдов, Г. М. Пестряков*, Экситон-фононное взаимодействие в молекулярных кристаллах. Сб. « Проблемы теоретической физики », « Наука », 1972, стр. 417.
138. *A. S. Davydov, G. M. Pestrjakov*, On the canonical transformation in the theory of exciton-phonon interaction, Phys. stat. sol (b) 49, 505 (1972).
139. *H. Fröhlich*, Interaction of electrons with lattice vibration, Proc. Roy. Soc. A215, 291 (1952).
140. *A. Suna*, Green's function approach to exciton-phonon interaction, Phys. Rev. 135, A111 (1964).
141. *А. С. Давыдов, Б. М. Ницович*, Экситон-фононное взаимодействие в одномерных молекулярных кристаллах, ФТТ 9, 2230 (1967).
142. *S. Fischer, S. A. Rice*, Frenkel excitons in a vibrating molecular crystal, J. Chem. Phys. 52, 2089 (1970).
143. *M. K. Grover, R. Silbey*, Exciton-phonon interaction in molecular crystals, J. Chem. Phys. 52, 2099 (1970).
144. *H. Fröhlich*, Theory of the superconducting state I. The Ground state at the absolute zero of temperature, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
145. *L. N. Cooper*, Bound electron pairs in degenerate Fermi gas, Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
146. *J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer*, Microscopic theory of superconductivity, Phys. Rev. 106, 162 (1957).
147. *J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer*, Theory of superconductivity, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
148. *Н. Н. Боголюбов*, О новом методе теории сверхпроводимости, ЖЭТФ 34, 58 (1958).
149. *N. N. Bogoljubov*, On the method in the theory of superconductivity, Nuovo Cimento 7, 794 (1958).
150. *F. London*, Macroscopic theory of superconductivity. Superfluids, Vol. 1, N.Y., 1950.
151. *J. File, R. G. Mills*, Observation of persistent current in superconduction solenoid, Phys. Rev. Letts 10, 93 (1963).
152. *W. Meissner, R. Ochsenfeld*, Ein neuer Effect bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, Naturwiss. 21, 787 (1933).
153. *C. J. Gorter, H. G. Casimir*, Zur Thermodynamik des supraleitenden Zustandes, Z. Tech. Phys. 15, 539 (1934).
154. *В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау*, К теории серхпроводимости, ЖЭТФ 20, 1064 (1950).
155. *M. A. Woolf, F. Reif*, Superconductor containing paramagnetic impurities, Phys. Rev. Letts 9, 315 (1962).
156. *F. Reif, M. A. Woolf*, Effect of magnetic impurities on the density of states of superconductors, Phys. Rev. A137, 557 (1965).

157. *J. C. Phillips*, Exciton induced images of phonon spectra in reflectance edges, Phys. Rev. Letts 10, 96 (1963).
158. *А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков*, К теории сверхпроводящих сплавов с парамагнитными примесями, ЖЭТФ 39, 1781 (1960).
159. *E. Maxwell*, Isotopic effect in the superconductivity of Mercury, Phys. Rev. 78, 477 (1950).
160. *C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt*, Superconductivity of isotopes of Mercury, Phys. Rev. 78, 487 (1950).
161. *P. De Gennes*, Superconductivity of Metals and Alloys, New York, 1966.
162. *J. Schrieffer*, Theory of superconduction.
163. *J. Bardeen, J. Schrieffer*, Recent Development in Superconduction, North-Holland, Publishing Company, Amsterdam, 1961.
164. *E. Lynton*, Superconductivity, London, 1962.
165. *Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков*, Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд-во АН СССР, 1958.
166. *Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников*, Асимптотически точное решение для модельного гамильтониана теории сверхпроводимости, ЖЭТФ 39, 120 (1960).
167. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas*, On some observable properties of longitudinal excitons, Phys. Chem. Sol. 12, 270 (1960).
168. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas*, Fine structure and magneticoptic effect in exciton spectrum of Cadmium Sulfide, Phys. Rev. 122, 35 (1960).
169. *H. Fhrenreich*, Bund structure and electron transport of GaAs, Phys. Rev. 120, 1951 (1960).
170. *R. Kubo*, Statistical-mechanical theory irreversible processes, J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957).
171. *J. C. Phillips*, J. Optical absorption in Germanium, J. Phys. Chem. Solids 12, 208 (1960).
172. *L. Van Hove*, Occurence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal, Phys. Rev. 89, 1189 (1953).
173. *W. P. Dumke*, Indirect transitions at the center of the Brillouin zone with application to InSb and a possible new effect, Phys. Rev. 108, 1419 (1957).
174. *H. Hall, J. Bardeen, F. J. Blatt*, Infrared absorption spectrum of Germanium, Phys. Rev. 95, 559 (1954).
175. *G. G. Macferlane, V. Roberts*, Infrared absorption of Germanium near the lattice edge, Phys. Rev. 97, 1714 (1955).
176. *Y. Toyozawa*, Theory of line-shapes of the exciton absorption bands, Progr. Theor. Phys. 20, 53 (1958).
177. *Y. Toyozawa*, Further contribution ot the theory of the lineshape of the exciton absorption band, Progr. Theor. Phys. 27, 89 (1962).
178. *А. С. Давыдов, Э. И. Рашба*, Поглощение света в молекулярных кристаллах при слабом взаимодействии экситонов с фононами, УФЖ 2, 226 (1957).
179. *W. Biem*, Über die Temperaturabhangigkeit der Lichtabsorption durch Exzitonen, Zs. Phys. 164, 199 (1961).
180. *J. F. Pankove, P. Aigrain*, Optical absorption of Arsenicdoped degenerate Germanium, Phys. Rev. 126, 956 (1962).
181. *С. М. Рывкин*, Эффект модуляции поглощения фотонов с дефицитом энергии за счет разогревания носителей тока, ФТТ 7, 1278 (1965).
182. *С. М. Рывкин, А. А. Гринберг, Н. Н. Крамер*, Непрямые оптические переходы в полупроводниках при взаимодействии с носителями тока ФТТ 7, 2195 (1965).
183. *Г. К. Власов*, Влияние неупругого взаимодействия носителей на поглощение света в полупроводниках, ФТТ 14, 2083 (1972).
184. *Г. К. Власов, В. С. Машкевич*, Теория неупругих магнетооптических переходов с участием свободных носителей, ФТП 3, 1478 (1969).

185. *S. Zwerdling, B. Lax*, Oscillatory magnetoabsorption of the direct transition in Germanium, Phys. Rev. 106, 51 (1957).
186. *E. Burstein, G. S. Picus*, Interband magneto-optic effects in semiconductors, Phys. Rev. 105, 1123 (1957).
187. *Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, П. П. Павинский*, Диамагнитные уровни экситона и циклотронный резонанс, ЖТФ 27, 2177 (1957).
188. *Д. С. Буляница, П. П. Павинский*, О сплошном спектре поглощения света в кристалле в магнитном поле, Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим. № 22, вып. 4, 75 (1958).
189. *Д. С. Буляница*, Влияние кулоновского взаимодействия электрона и дырки на форму края полосы собственного поглощения, Вестн. ЛГУ, сер. физ. и хим. № 4, вып. 1, 5 (1960).
190. *R. T. Elliott, R. Loudon*, Theory of the absorption edge in semiconductors in a high magnetic field, J. Phys. Chem. Solids 15, 196 (1950).
191. *А. Г. Жилич, Б. С. Монозон*, Поведение водородоподобной системы в сильном магнитном поле, Вест. ЛГУ, сер. физ. и хим. № 16, вып. 3, 26 (1965).
192. *G. H. Wannier*, The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
193. *N. F. Mott*, Conduction in polar crystals. II, Trans. Farad. Soc. 34. 500 (1938).
194. *G. Dresselhaus*, Effective mass approximation for excitons, J. Phys. Chem. Solids 1, 14 (1956).
195. *R. J. Elliott*, Intensity of optical absorption by excitons, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
196. *J. Barriol, S. Nikitine, M. Sieskind*, Calcul des niveaux de l'énergie de liaison d'un exciton, Compt. Rend. 242, 790 (1956).
197. *H. Haken, W. Schottky*, Die Behandlung des Exzitons nach der Vielelekronen Theorie, Zs. Phys. Chem. 16, 218 (1958).
198. *С. А. Москаленко, К. Б. Толпыго*. Об энергетическом спектре экситона Мотта в ионных кристаллах, ЖЭТФ 36, 149 (1959).
199. *R. Knox*, Theory of Excitons, New York, 1963.
200. *R. J. Elliott*, Symmetry of excitons in Cu_2O, Phys. Rev. 124, 340 (1961).
201. *Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев*, Оптический спектр экситона, ДАН СССР 84, 471 (1952).
202. *Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон*. Сложная структура края основного поглощения кристалла сернистого кадмия, ДАН СССР 102, 485 (1955).
203. *Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя*, Экситоны в кристалле закиси меди, ДАН СССР 90, 745 (1953).
204. *Е. Ф. Гросс*, Экситон и его движение в кристаллической решетке, УФН 76, 433 (1962).
205. *M. Hayashi*, Absorption spectrum of Cuprous oxide, J. Phys. Soc. Japan 5, 380 (1950).
206. *M. Hayashi, K. Katsuki*, Hydrogen like absorption spectrum of Cuprous oxide, J. Phys. Soc. Japan 7, 599 (1952).
207. *P. W. Baumeister*, Optical absorption of cuprous oxide, Phys. Rev. 121, 359 (1961).
208. *S. Nikitine*, Experimental investigations of exciton spectra in ionic crystals, Phil. Mag. 4, 1 (1959).
209. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas*, Exciton spectrum of Cadmium sulfide, Phys. Rev. 116, 573 (1959).
210. *J. J. Hopfield, D. G. Thomas*, A magneto-Stark effect and exciton motion in Cds, Phys. Rev. 124, 657 (1961).
211. *С. А. Москаленко, М. И. Шмиглюк*, Об энергетическом спектре экситонов в кристаллах типа CdS, ФТТ 6, 3535 (1964).
212. *М. С. Бродин, М. И. Страшникова*, Энергетическая структура кристалла CdS и форма его экситонных полос, УФЖ 15, 705 (1970).

213. *D. G. Thomas, J. J. Hopfield*, Direct observation of exciton motion in CdS, Phys. Rev. Letts 5, 505 (1960).
214. *B. Velicky, I. Sak*, Electronic effects in interband absorption of semiconductors, Phys. stat. sol. 16, 147 (1966).
215. *S. Fluge, H. Marshall*, Rechenmethoden der Quanten theorie, Heidelberg, 1952.
216. *M. Cardona, G. Harbeke*, Absorption spectrum of Germanium and zincblendetyre materials at energies higher than the fundamental absorption edge, J. Appl. Phys. 34, 813 (1970).
217. *В. К. Субашиев, Ле Хак Бин*, Прямое наблюдение гиперболических экситонов, Письма в ЖЭТФ 12, 139 (1970).
218. *M. Grendolfo, F. Somma, P. Vecchia*, Experimental evidence for exciton effect of M_1 sadle-point singularities in a layer structure, Phys. Rev. 83, 3485 (1971).
219. *J. Hermanson*, Pseudopotential theory of exciton and impurity states, Phys. Rev. 150, 652 (1966).
220. *J. Hermanson*, Kinematic resonances in crystaline Xenon, Phys. Rev. 166, 893 (1968).
221. *G. F. Coster, J. C. Slater*, Simplified impurity calculation, Phys. Rev. 96, 1208 (1954).
222. *M. Cardona*, Modulation Spectroscopy, New York, 1969.
223. *H. Halt, J. Bardeen, E. J. Blatt*, Infrared absorption spectrum of Germanium, Phys. Rev. 95, 559 (1954).
224. *E. J. Elliott*, Intensity of optical absorption by exciton, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
225. *M. Gershenzon, D. G. Thomas, R. E. Diez*, Radiative transitions near the band edge of Gallium phosphide, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, London, 1962, p. 752.
226. *D. G. Thomas, J. J. Hopfield*, Exciton spectrum of Cadmium sulfide, Phys. Rev. 116, 573 (1959).
227. *Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин*, Тонкая структура линий экситонного поглощения монокристаллов сернистого кадмия, ФТТ 4, 207 (1962).
228. *Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, Б. С. Разбирин*, Движение свободных экситонов и их взаимодействие с фононами, ФТТ 8, 1483 (1966).
229. *А. И. Ансельм, Ю. А. Фирсов*, Длина свободного пробега нелокализованного экситона в полярном кристалле, ЖЭТФ 30, 719 (1956).
230. *H. Hasegawa, R. E. Howard*, Optical absorption spectrum of hydrogenic atoms in a strong magnetic field, J. Phys. Chem. Solids 21, 179 (1961).
231. *А. Г. Жилич, Б. С. Монозон*, Квазиклассическое рассмотрение спектра водородоподобной системы в сильном магнитном поле, ФТТ 8, 3559 (1962).
232. *А. Г. Жилич*, Диамагнитные экситоны в кристаллах типа InSb, ФТТ 13, 2883 (1971).
233. *Г. К. Власов*, Влияние неупругого взаимодействия на поглощение света в полупроводниках, ФТТ 14, 2083 (1972).
234. *Б. П. Захарченя, Р. П. Сейсян*, Диамагнитные экситоны в полупроводниках, УФН 97, 193 (1969).
235. *Э. И. Рашба, В. М. Эдельман*, Теория гиперболических диамагнитных экситонов, ЖЭТФ 58, 1428 (1970).
236. *E. Johnson*, Observation of exciton fine structure in the interband magnetoabsorption of InSb and Germanium, Phys. Rev. Letts 19, 352 (1967).
237. *M. Lampert*, Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetalic solids, Phys. Rev. Letts 1, 450 (1958).
238. *A. Ore*, Note of the stability of systems containing light positive particles, Phys. Rev. 73, 1313 (1948).

239. *M. Inokuti, K. Katsnura, H. Mimura*, Ground state of a system consisting of two oppositely charged particles in coulomb field, Progr. Theor. Phys. **23**, 186 (1960).
240. *О. С. Зинец, В. И. Сугаков*, Экситон Ванье-Мотта, локализованный вблизи заряженной примеси, УФЖ **12**, 340 (1967).
241. *R. R. Sharma, S. Rodrigues*, Theory of exciton bound to ionized impurities in semiconductors, Phys. Rev. **153**, 823 (1967).
242. *О. С. Зинец, В. И. Сугаков*, О химическом смещении энергетических уровней электронно-дырочных комплексонов, локализованных вблизи заряженных примесей, УФЖ **13**, 1742 (1968).
243. *В. А. Андреев, В. И. Сугаков*, Поглощение света связанными экситонами в полупроводниках, ФТТ **14**, 1553 (1972).
244. *T. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, D. C. Reynolds*, Exciton spectrum of ZnO, Phys. Rev. **143**, 512 (1966).
245. *D. G. Thomas, J. J. Hopfield*, Optical properties of bound exciton complexes in Cadmium sulfide, Phys. Rev. **143**, 512 (1966).
246. *В. Б. Тимофеев, Т. И. Яловец*, Аномальная интенсивность экситон-примесного поглощения в кристаллах CdS, ФТТ **14**, 481 (1972).
247. *Э. И. Рашба, Г. Э. Гургенишвили*, К теории краевого поглощения в полупроводниках, ФТТ **4**, 1029 (1962).
248. *О. С. Зинец, В. И. Сугаков*, Поглощение света с образованием электронно-дырочных пар комплексонов, локализованных у заряженных примесей в полупроводниках, ФТП **1**, 880 (1967).
249. *T. Skettrup, M. Suffczynski, W. Gorszowski*, Properties of excitons bound to ionized donors, Phys. Rev. **34**, 512 (1971).
250. *D. R. Hamilton, W. J. Choyke*, Lyle Patrik, Photoluminescence of Nitrogen-exciton complexes in 6HSiC, Phys. Rev. **131**, 127 (1963).
251. *И. С. Горбань, Г. Н. Мишакова, Ю. М. Склейманов*, О линейчатых полосатых спектрах в кристаллах α-SiC(6H), ФТТ **7**, 3694 (1967).
252. *И. С. Горбань, А. П. Крохмаль, С. И. Рудько*, Спектры поглощения экситонно-примесных комплексонов в карбиде кремния, ФТТ **10**, 396 (1967).
253. *С. А. Москаленко*, Обратные оптико-гидродинамические явления в неидеальном экситонном газе, ФТТ **4**, 276 (1962).
254. *M. Trlifaj*, Die Ausbreitung der Anregunsenergie in Kristallen in der Form von Exzitonen-Komplexen — Doppelexzitonen, Chech. Phys. J. **13**, 631 (1963).
255. *R. R. Sharma*, Bindung energy of the excitonic molecule, Phys. Rev. **170**, 770 (1968); **171**, 457 (1969).
256. *R. K. Wehner*, On the excitonic molecule, Solid State Comm. **7**, 457 (1969).
257. *З. А. Касаманян*, О возможности образования экситонных молекул в полупроводниках, ФТП **1**, 415 (1967).
258. *J. R. Haynes*, Experimental observation of the excitonic molecule, Phys. Rev. Letts **17**, 866 (1966).
259. *S. Nikitine, A. Mysyrowicz, J. C. Grum, R. Levy, A. Bivas*, Excitonic molecule in CuCl, Phys. Letts **A26**, 615 (1968).
260. *J. R. Packard, D. A. Campbell, W. C. Tait*, Evidence for indirect annihilation of free excitons in II-VI semiconductor lasers, J. Appl. Phys. **38**, 5255 (1967).
261. *C. B. A la Guillaume, J. Debever, F. Salvan*, Radiative recombination in highly excited CdS, Phys. Rev. **177**, 567 (1969).
262. *E. Xylleras, A. Ore*, Binding energy of the positronium molecule, Phys. Rev. **71**, 493 (1947).
263. *С. А. Москаленко*, Бозе-эйнштейновская конденсация экситонов и биэкситонов, Кишинев, 1970.
264. *J. M. Blatt, K. Boer, W. Brandt*, Bose-Einstein condensation of excitons, Phys. Rev. **126**, 1691 (1962).

265. *R. C. Casella*, A criterion for exciton binding in dense-electron-hole system, J. Appl. Phys. 34, 1703 (1963).
266. *Л. В. Келдыш, А. Н. Козлов*, Коллективные свойства экситонов в полупроводниках, ЖЭТФ 54, 978 (1968).
267. *В. С. Багаев, Т. Я. Белоусова, Ю. Н. Березашвили, Л. В. Келдыш*, Анизотропия поглощения поляризованного света в полупроводниках, возникающая под действием сильного электрического поля, Тр. IX Межд. конф. по физике полупроводников, « Наука », 1969.
268. *В. М. Аснин, А. А. Рогачев*, Переход Мотта в системе экситонов в германии, Письма в ЖЭТФ 7, 464 (1968).
269. *В. М Аснин, А. А. Рогачев*, Конденсация экситонного газа в германии, Письма в ЖЭТФ 9, 415 (1969).
270. *Л. В. Келдыш*, Когерентные состояния экситонов, сб. « Проблемы теоретической физики », « Наука », 1972, стр. 433; Электронно-дырочные капли в полупроводниках, УФН 100, 514 (1970).
271. *С. А. Москаленко, М. Ф. Миглей, М. И. Шмиглюк, П. И. Ходжи, А. В. Леляков*, Бозе-эйнштейновская конденсация дипольно-активных экситонов и фотонов, ЖЭТФ 64, 1786 (1973).
272. *А. И. Китайгородский*, Молекулярные кристаллы, « Наука », 1971.
273. *В. М. Агранович*, Дисперсия электромагнитных волн в кристаллах, ЖЭТФ 37, 430 (1959).
274. *J. J. Hopfield*, Theory of the contribution to the complex dielectric constant of crystals, Phys. Rev. 112, 1555 (1958).
275. *U. Fano*, Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials, Phys. Rev. 103, 1202 (1956).
276. *A. Davydov*, Theory of Molecular Excitons, Plenum Press, New York, 1971.
277. *А. С. Давыдов*, Теория спектров поглощения молекулярных кристаллов, ЖЭТФ 18, 210 (1958).
278. *A. Davydov*, Theory of Molecular Excitons. Mc Grow Hill Book Company, 1962.
279. *А. С. Давыдов*, К теории поглощения света кристаллическим бензолом, ЖЭТФ 21, 673 (1951).
280. *А. С. Давыдов*, К вопросу о миграции энергии в молекулярных кристаллах, сб. « Памяти С. И. Вавилова », Изд-во АН СССР, 1952.
281. *А. С. Давыдов*, Теория молекулярных кристаллов, УФН 82, 394 (1964).
282. *H. Winston*, The electronic energy levels of molecular crystals, J. Chem. Phys. 19, 156 (1951).
283. *D. S. McClure*, Polarisation of π-electron transitions in aromatic molecules, J. Chem. Phys. 22, 1256 (1954).
284. *D. S. McClure*, Electronic spectra of molecules and ions in crystals. Solid State Phys. 8, 1 (1959).
285. *L. E. Lyons*, Polarized spectra of Antracene crystals and Davydov splitting, J. Chem. Phys. 23, 1973 (1955).
286. *D. S. McClure*, Energy exchange processes, Radiation Research 20, 83 (1963).
287. *J. Tanaka*, Electronic absorption spectra of molecular crystals, Progr. Theor. Phys., Suppl. 12, 183 (1959).
288. *M. Kasha*, Introductory remarks to the exciton symposium, Energy transfer mechanisms and the molecular exciton, Radiation Research 20, 53 (1963).
289. *В. Л. Броуде, М. Н. Оноприенко*, Спектр поглощения кристаллов обычного и дейтерированного бензолов при 20,4 °К, ЖОС 10, 634 (1961).
290. *H. Bethe*, Termaufspaltung in Kristallen, Ann. Phys. 3, 133 (1929).
291. *А. С. Давыдов, Э. Н. Мясников*, О вычислении энергии молекулярных экситонов, ДАН СССР 173, 1040 (1967).

292. *D. S. McClure, O. Schnepp*, Electronic states of the naphthalene crystal, J. Chem. Phys. 23, 1575 (1955).
293. *D. Fox, O. Schnepp*, Theory of the lower excited electronic states of the benzene crystal, J. Chem. Phys. 23, 765 (1955).
294. *D. P. Craig, I. R. Walsh*, Intermolecular effects in naphthalene crystal spectra, J. Chem. Phys. 24, 471 (1956).
295. *J. Tanaka*, Effects of substituents on the electronic spectra of organic compaunds, J. Chem. Soc. Japan 79, 1373 (1958).
296. *M. H. Cohen, F. Keffer*, Dipolar sums in the primitive cubic lattices, Phys. Rev. 99, 1128 (1955).
297. *A. S. Davydov, E. F. Sheka*, Structure of exciton bands in crystalline anthracene, Phys. stat. sol. 11, 877 (1965).
298. *O. Schnepp, K. Dressler*, Absorption spectra of solid Xenon, Krypton and Argon in the vacuum ultraviolet, J. Chem. Phys. 33, 49 (1960).
299. *G. Baldini*, Ultraviolet absorption of solid Argon, Crypton and Xenon, Phys. Rev. 128, 1562 (1962).
300. *J. Steinberger, C. Alturi, O. Schepp*, Optical constants of solid Xenon in the vacuum — UV region, J. Chem. Phys. 52, 2723 (1970).
301. *J. Jortner, L. Meyer, S. A. Rice, E. C. Wilson*, Localized excitation in condensed Ne, Ar, Kr, Xe, J. Chem. Phys. 42, 4250 (1965).
302. *Н. Г. Басов О. В. Богданкевич, В. А. Данилов, Г. И. Кашников* и др., Катодолюминесценция твердого ксенона в ультрафиолетовой области спектра, Письма в ЖЭТФ 7, 404 (1968).
303. *Н. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, А. Г. Белов*, О люминесценции твердого неона, Письма в ЖЭТФ 16, 245 (1972).
304. *A. G. Belov, I. Ya. Fugol, E. V. Savchenko*, Cathodoluminescence of Rare-gas solid solution, Solid State Comm. 12, 1 (1973).
305. *Ya. Frenkel*, On the transformation of light into heat in solids, Phys. Rev. 37, 17 (1931).
306. *Ya. Frenkel*, On the transformation of ligt into heat in solids, Phys. Rev. 37, 1276 (1931).
307. *A. Gold*, Calculation of excitation energies in Tightly-bonds solids, Phys. Rev. 124, 1740 (1961).
308. *S. Webber, S. A. Rice, J. Jortner*, Ion-pair exciton states and optical spectrum of crystalline neon, J. Chem. Phys. 41, 2911 (1964).
309. *U. Rossler*, Energy bands of CsI (green function method), Phys. stat. sol. 24, 207 (1969).
310. *С. И. Пекар*, Теория электромагнитных волн в кристалле, в котором возникают экситоны, ЖЭТФ 33, 1022 (1957).
311. *С. И. Пекар*, К теории поглощения света и дисперсии в кристаллах, ЖЭТФ 36, 451 (1959).
312. *В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург*, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, « Наука », 1965.
313. *Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов*, Запаздывающие и опережающие функции Грина в статистической физике, ДАН СССР 126, 53 (1959).
314. *Д. Н. Зубарев*, Двухвременные функции Грина в статистической физике, УФН 71, 71 (1960).
315. *А. С. Давыдов*, Структура полосы поглощения света в молекулярных кристаллах, Тр. ИФ АН УССР 3, 36 (1952).
316. *A. S. Davydov*, On the operator of exciton-phonon interaction, Phys. stat. sol. 20, 143 (1967).
317. *A. Suna*, Green's function approach to exciton-phonon interaction, Phys. Rev. 135, A111 (1964).
318. *A. S. Davydov, E. N. Myasnikov*, Absorption and dispersion of light by molecular excitons, Phys. stat. sol. 20, 153 (1967).
319. *А. А. Демиденко*, Расчет вероятности рассеяния светоэкситонов на фононах, ФТТ 5, 2835 (1963).

320. *А. С. Давыдов, Э. И. Мясников*, Деполяризация полос поглощения молекулярных кристаллов, УФЖ 14, 1484 (1969).
321. *А. С. Давыдов*, Теория дисперсии молекулярных кристаллов, ЖЭТФ 20, 760 (1950).
322. *А. С. Давыдов*, Теория поглощения и дисперсии света растворами, ЖЭТФ 24, 197 (1953); Изв. АН СССР, сер. физ. 17. № 5, 523 (1953).
323. *А. С. Давыдов*, Теория поглощения и дисперсии света растворами, ч. II, Научные записки КГУ 14, № 8, 5 (1955).
324. *Б. М. Ницович, А. А. Еремко*, Экситон-фононное поглощение света молекулярными кристаллами, УФЖ 16, 799 (1971).
325. *А С. Давыдов*, Теория правила Урбаха, УФЖ 13, 1327 (1968); Phys. stat. sol. 27, 51 (1968).
326. *А. С. Давыдов, А. Ф. Лубченко*, Правило Урбаха для локализованных возбуждений в кристаллах, ДАН СССР 179, 1301 (1968).
327. *F. Urbach*, The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
328. *W. A. Bingel*, Extension of Davydov's theory of molecular crystals to vibronic transitions, Canad. J. Phys. 37, 680 (1959).
329. *E. G. Ray*, Molecular vibrations in the exciton theory for molecular aggregates, Austr. J. Chem. 14, 354 (1960); 16, 295, 315 (1963).
330. *Э. И. Рашба*, Теория электронно-колебательных спектров молекулярных кристаллов, ЖЭТФ 50, 1064 (1966).
331. *Э. И. Рашба*, Динамическая теория вибронных спектров молекулярных кристаллов, ЖЭТФ 54, 542 (1968).
332. *A. S. Davydov, A. A. Serikov*, Vibronic spectra of molecular crystals with totally-symmetric vibrations, Phys. stat. sol. 44, 127 (1971).
333. *A. S. Davydov, A. A. Serikov*, Vibronic spectra of crystals at arbitrary shifts of the atomic equilibrium positions in molecules, Phys. stat. sol. 42, 603 (1970).
334. *H. Sponer, E. Teller*, Electronic spectra of polyatomic molecules, Revs. Mod. Phys. 13, 76 (1941).
335. *М. А. Ельяшевич*, Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, 1962.
336. *H. A. Jahn, E. Teller*, Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states, Proc. Roy. Soc. A161, 220 (1937).
337. *A. A. Serikov*. Vibronic spectra of molecular crystals with participation of non-totally symmetric vibration, Phys. stat. sol 44, 733 (1971).
338. *Э. И. Рашба*, Теория сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки в молекулярных кристаллах, ЖОС 2, 75, 88 (1957).
339. *Э. И. Рашба*, Поглощение света и люминесценция в молекулярных кристаллах при сильной связи внутримолекулярных возбуждений с фононами, ЖОС 3, 568 (1957).
340. *A. S. Davydov*. Deformation of molecular crystals at electronic excitation, Phys. stat. sol. 36, 211 (1969).
341. *A. S. Davydov, N. I. Kislukha*, Solitary excitons in one-dimentional molecular chains, Phys. stat. sol. (b) 59, 465 (1973).
342. *A. S. Davydov*, The theory of contraction of proteins under their excitation, J. Theor. Biol. 38, 559 (1973); Биофизика 19, 670 (1974).
343. *A. S. Davydov*, Molecular mechanism of contraction of striated muscles, Studia Biophysica 47, 221 (1974) ; УФЖ 20, 179 (1975).
344. *А. Ансельм, Ю. А. Фирсов*, Длина свободного пробега нелокализованного экситона в атомном кристалле, ЖЭТФ 28, 151 (1955).
345. *V. G. Fedoseev, V. Hizhnjak*, On the theory of low-temperature exciton absorption spectra, Phys. stat. sol. 27, 751 (1968).
346. *H. Haken*, Zur Quantentheorie des Mehrelectronensystems in schwingenden Gitter. 1, Zs. Phys. 146, 527 (1956).

347. *H. Haken*, Kopplung nichtrelativistischer Teilchen mit einem quantisierten Feld, Nuovo Cimento 3, 1230 (1956).
348. *В. Г. Федосеев*, Тонкая структура уровней экситона большого радиуса в изотропном тонком кристалле, ФТТ **13**, 312 (1971).
349. *С. А. Москаленко, М. И. Шмиглюк, Б. И. Чиник*, О влиянии оптических фононов на форму полос поглощения экситона Ванье — Мотта, ФТТ **10**, 351 (1968).
350. *R. Kubo*, Thermal ionization of trapped electrons, Phys. Rev. **86**, 929 (1952).
351. *M. Lax*, The Franck — Condon principle and its application, J. Chem. Phys. **20**, 1752 (1952).
352. *К. Ребане*, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров, « Наука », 1968.
353. *И. П. Дзюб*, Правила суммы в теории экситонного поглощения света, ФТТ **5**, 1677 (1963).
354. *R. E. Merrifield*, Moment theorems for vibronic exciton spectra of molecular crystals, J. Chem. Phys. **48**, 3993 (1968).
355. *G. C. Morris, M. G. Sleats*, Exciton dynamics in molecular crystals from line shape analysis. The use of spectral moments and correlation functions, Chem. Phys. **1**, 120 (1973).
356. *G. C. Morris, M. G. Sleats*, Exciton dynamics in molecular crystals from line shape analysis, Chem. Phys. **3**, 342 (1974).
357. *Б. М. Ницович*, Интегральные характеристики экситонных полос поглощения света, УФЖ **19**, 1992 (1974).
358. *Б. М. Ницович*, Метод моментов в теории экситонных оптических спектров, ИФ АН УССР, Киев, 1974.
359. *А. С. Давыдов, А. А. Еремко*, Поглощение света при наличии пространственной дисперсии, УФЖ **28**, 1868 (1973).
360. *В. Л. Гинзбург*, Об электромагнитных волнах в изотропных и кристаллических средах при учете пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости, ЖЭТФ **34**, 1593 (1958).
361. *В. С. Машкевич*, Электромагнитные волны в среде, обладающей непрерывным энергетическим спектром ЖЭТФ **40**, 1803 (1961).
362. *G. S. Agarwal, D. N. Pattanyak, E. Wolf*, Structure of the electromagnetic field in a spatially dispersive medium, Phys. Rev. Letts **27**, 1022 (1971).
363. *G. S. Agarwal, D. N. Pattanyak, E. Wolf*, Structure of the electromagnetic field in a spatially dispersive medium, Phys. Rev. Letts **40A**, 279 (1972).
364. *J. L. Birman, J. J. Sein*, Optics of polaritons in bounded media, Phys. Rev. **B6**, 2482 (1972).
365. *A. A. Maradudin, D. L. Mills*, Effect of spatial dispersion on the properties of semi-infinite dielectric, Phys. Rev. **B7**, 2787 (1973).
366. *В. М. Агранович, В. И. Юдсон*, К вопросу о граничных условиях в средах с пространственной дисперсией, сб. « Современные проблемы оптики и ядерной физики », « Наукова думка », Киев, 1974.
367. *R. Zeyher, J. L. Birman, W. Breing*, Spatial dispersion effects in resonant polariton scattering. Additional boundary conditions for polarization fields, Phys. Rev. **B6**, 4613 (1972).
368. *М. С. Бродин, С. И. Пекар*, К экспериментальному доказательству существования дополнительных световых волн в кристалле в области экситонного поглощения, ЖЭТФ **38**, 74, 1910 (1960).
369. *А. А. Делюков, Г. В. Климушева*, Аномальное поглощение света в некоторых молекулярных кристаллах, УФЖ **19**, 341 (1974).
370. *А. А. Делюков, Г. В. Климушева*, Аномальная зависимость поглощения света кристаллами *n*-дихлор- и *n*-дибромбензолов от толщины и температуры, ФТТ **16**, 3255 (1974).

371. *А. А. Делюков, Г. В. Климушева*, Зависимость интенсивности поглощения света кристаллами *n*-дихлор- и *n*-дибромбензолов от изменения толщины и температуры, ДАН УССР, сер. А, № 74, 1013 (1974).
372. *А. А. Еремко*, Пространственная дисперсия, обусловленная экситонными состояниями с отрицательной эффективной массой, ДАН УССР, сер. А, № 3, 272 (1974).
373. *A. S. Davydov, E. N. Myasnikov*, Normal electromagnetic waves and the propagation of light through crystals, Phys. stat. sol. (b) 63, 325 (1974).
374. *М. С. Бродин, Н. А. Давыдова, М. И. Страшникова*, Температурная зависимость эффектов пространственной дисперсии в кристаллах CdS, Докл. АН УССР, сер. А, № 4, 364 (1975); The spatial dispersion effects in CdS crystals and its temperature dependence, Phys. stat. sol. (b) 70, 374 (1975).
375. *С. И. Пекар, М. И. Страшникова*, Пространственная дисперсия и добавочная световая волна в области экситонного поглощения в CdS, ЖЭТФ 68, 2047 (1975).
376. *A. S. Davydov, A. A. Eremko*, Role of spatial dispersion in a quadrupole light absorption, Phys. stat. sol. (b) 59, 251 (1973).
377. *Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский*, Коэффициент квадрупольного поглощения и оптическое время жизни основного состояния экситонов в кристалле Cu_2O, ДАН СССР 139, 75 (1961).
378. *И. С. Горбань, В. Б. Тимофеев*, Сложное лучепреломление в монокристаллах закиси меди, ДАН СССР 140, 791 (1961).
379. *A. S. Davydov, A. A. Serikov*, Quantum-statistical theory of light propagation in crystals, Phys. stat. sol. (b) 56, 351 (1973).
380. *J. Voigt*, Influence of spatial dispersion on the transmission spectra of CdS single crystals, Phys. stat. sol. (b) 64, 549 (1974).
381. *Ф. И. Крейнгольд, В. Л. Макаров*, Исследование роли затухания в процессах поглощения света экситонами, Письма в ЖЭТФ 20, 441 (1974).
382. *R. E. Merrifield*, Exciton multiplicities, J. Chem. Phys. 23, 402 (1956).
383. *H. Sternlicht, H. M. McConnell*, Paramagnetic excitons in molecular crystals, J. Chem. Phys. 35, 1793 (1961).
384. *H. M. McConnell, R. M. Lynden-Bell*, Theory of paramagnetic excitons in solid free radicals, J. Chem. Phys. 36, 2993 (1962) ; 37, 794 (1962).
385. *J. Jortner, S. Choi, J. Katz, S. A. Rice*, Triplet energy transfer and triplet-triplet interaction in aromatic crystals, Phys. Rev. Letts 11, 323 (1963).
386. *J. Jortner, S. A. Rice, J. L. Katz, S. Choi*, Triplet excitons in crystals of aromatic molecules, J. Chem. Phys. 42, 309 (1965).
387. *H. Hochstrasser*, Transfer of triplet exciton energy in benzophenonne crystals, J. Chem. Phys. 39, 3153 (1963).
388. *G. C. Nieman, G. W. Robinson*, Rapid triplet excitation migration in organic crystals, J. Chem. Phys. 37, 2150 (1962).
389. *H. Sternlicht, G. C. Nieman, G. W. Robinson*, Triplet-triplet annihilation and delayed fluorescence in molecular aggregates, J. Chem. Phys. 38, 1326 (1963).
390. *D. Hanson, G. Robinson*, Exciton structure in two triplet states of crystalline Naphtalene, J. Chem. Phys. 43, 4174 (1965).
391. *В. М. Корсунский, А. Н. Файдыш*, Миграция энергии триплетного уровня в кристаллах бензофенона, ДАН СССР, 150, 771 (1963).
392. *А. С. Гаевский, В. Г. Расколодко, А. Н. Файдыш*, Влияние фазового состояния на фосфоресценцию бензофенона и передача энергии электронного возбуждения в твердых растворах, ЖОС 22, 323 (1967).
393. *В. Г. Расколодко, А. Н. Файдыш*, Спектры фосфоресценции и миграция энергии триплетного уровня в кристаллах бензофенона, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 1309 (1965).

394. *А. С. Гаевский, А. Н. Файдыш*, Взаимодействие триплетных экситонов с возбужденными молекулами примеси, ДАН СССР, 172, 809 (1967).
395. *R. Kepler, J. Caris, P. Avakian, E. Abramson*, Triplet excitons and delayed fluorescence in Anthracene crystals, Phys. Rev. Letts **10**, 400 (1963).
396. *P. Avakian, E. Abramson*, Singlet-triplet exciton absorption spectra in Naphtalene, J. Chem. Phys. **43**, 821 (1965).
397. *S. Choi, J. Jortner, S. A. Rice, R. Silbey*, Charge-transfer exciton states in aromatic molecular crystals, J. Chem. Phys. **41**, 3294 (1964).
398. *P. Avakian, V. Ern, R. E. Merrifield, A. Suna*, Spectroscopic approach to triplet exciton dynamics in Anthracene, Phys. Rev. **165**, 974 (1968).
399. *S. Z. Weisz, A. B. Zahlan, M. Silver, R. C. Jarngin*, Radiationless transition rate constant determination from delayed fluorescence, Phys. Rev. Letts **12**, 71 (1964).
400. *Yu. B. Gaididey, E. G. Petrov*, On the double triplet excitations in molecular crystals, Phys. stat. sol. **42**, K71 (1970).
401. *D. Evans*, Perturbation of singlet-triplet transitions of aromatic molecules by oxygen under pressure, J. Chem. Soc. 1351 (1957).
402. *D. Evans*, Magnetic perturbation of singlet-triplet transition, J. Chem. Soc. 3885 (1957) ; 2753 (1959).
403. *Ю. Б. Гайдидей*, Влияние парамагнитных примесей на образование триплетных экситонов в молекулярных кристаллах, УФЖ **16**, 1275 (1971).
404. *M. Trlifaj*, Теория диффузии « локализованных » экситонов в твердых телах, Czechosl. J. Phys. **6**, 533 (1956).
405. *S. Takeno*, Vibrational properties of excitons in molecular crystals, J. Chem. Phys. **46**, 2481 (1967).
406. *H. Haken, P. Reineker*, The coupled coherent and incoherent motion of excitons and its influence on line shape of optical absorption, Z. Phys. **249**, 253 (1972).
407. *Д. Н. Зубарев*, Двухвременные функции Грина в статистической физике, УФН **71**, 71 (1960).
408. *В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов*, Метод функций Грина в статистической физике и механике, Физматгиз, 1961.
409. *S. Takeno*. Exciton impurity states in molecular crystals, J. Chem. Phys. **44**, 853 (1966).
410. *А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев*, Сенсибилизованная фосфоресценция органических молекул при низкой температуре, ДАН СССР **85**, 547 (1952).
411. *P. Avakian, R. E. Merrifield*, Triplet excitons in anthracene crystals, Mol. Cryst. **5**, 37 (1968).
412. *R. G. Kepler, J. C. Cariss, P. Avakian, E. Abramson*, Indirect observation of singlet-triplet absorption in Anthracene crystals, J. Chem. Phys. **39**, 1127 (1963).
413. *R. M. Hochstrasser*, The luminescence of organic molecular crystals, Revs. Mod. Phys. **34**, 531 (1962).
414. *R. E. Merrifield*, Propagation of electronic excitation in insulation crystals, J. Chem. Phys. **28**, 647 (1958).
415. *V. Ern, A. Suna, Y. Tonkiewicz, P. Avakian, R. P. Croff*, Temperature dependence of triplet-exciton dynamics in Anthracene crystals, Phys. Rev. **B5**, 3222 (1972).
416. *R. Loudon*, Theory of infra-red and optical spectra of antiferromagnetics, Adv. Phys. **17**, 243 (1968).
417. *E. G. Petrov, V. M. Loktev, Yu. B. Gaididey*, Exciton excitation of the antiferromagnetic dielectric and electric moments of the double optical transitions, Phys. Letts **30A**, 432 (1969).
418. *Э. Г. Петров*, Магнитное давыдовское расщепление в антисегнетоэлектриках, ЖЭТФ **60**, 1057 (1971) ; Phys. Letts **32A**, 339 (1970).

419. *E. G. Petrov, Yu. B. Gaididey*, Exciton-magnon optical absorption in antiferrodielectrics in strong magnetic fields, Phys. stat. sol. (b) 46, 103 (1971).
420. *E. G. Petrov, V. N. Kharkyanen*, Anisotropic light absorption in crystalline $RbMnF_3$, Phys. stat. sol (b) 56, 339 (1973).
421. *Э. Г. Петров, В. Н. Харкянен*, Вычисление электродипольных переходов в парамагнитных ионах группы железа, ФТТ 16, 1519 (1974).
422. *Э. Г. Петров, В. Н. Харкянен*, Одночастичное электродипольное поглощение света в антиферродиэлектрике, ФТТ 16, 1649 (1974).
423. *C. Ballhausen*, Introduction to Ligand Field Theory, New York, 1962.
424. *J. S. Griffith*, The theory of transitional metal ions, Cambr. Univ. Press, L., 1961.
425. *J. H. Van Fleck*, Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford Univ. Press, L., 1932.
426. *E. G. Petrov, V. N. Kharkyanen*, Equilibrium spin configuration of $RbMnF_3$, Phys. stat. sol. (b) 50, K27 (1972).
427. *E. G. Petrov*, The exciton model of spin and optical excitation of antiferrodielectrics, Phys. stat. sol. (b) 48, 367 (1971).
428. *W. J. Ince, A. Platzker*, Equilibrium spin configuration and resonance behavior of $RbMnF_3$, Phys. Rev. 150, 377 (1966).
429. *J. P. Van der Ziel*, Davydov splitting of the ^2F lines in antiferromagnetic Cr_2O_3, Phys. Rev. Letts 18, 237 (1967).
430. *J. P. Van der Ziel*, Optical spectrum of antiferromagnetic Cr_2O_3, Phys. Rev. 161, 483 (1967).
431. *K. Aoyagi, K. Tsushima, S. Sugano*, Direct observation of Davydov splitting in antiferromagnetic $YCrO_3$. Solid. State Comm. 7, 229 (1969).
432. *В. В. Еременко, В. П. Новиков, Ю. А. Попков*, Анизотропия эффекта Зеемана в кубическом антиферромагнетике $RbMnF_3$, ЖЭТФ 54, 1037 (1968).
433. *В. В. Еременко, В. П. Новиков*, Давыдовское расщепление экситонной линии в антиферромагнитном $RbMnF_3$, Письма в ЖЭТФ 11, 478 (1970).
434. *А. И. Беляева, В. В. Еременко, В. И. Силаев, С. В. Петров*, Экситонное и экситон-магнонное поглощение в антиферромагнитном $CsMnF_3$, ЖЭТФ 58, 475 (1970).
435. *А. И. Беляева, В. С. Кулешев, В. И. Силаев, Н. В. Гапон*, Особенности спектра спиновых волн $CsMnF_3$ и их проявление при поглощении света, ЖЭТФ 61, 1492 (1971).
436. *А. И. Беляева, В. И. Силаев, Н. В. Гапон*, Особенности оптического спектра поглощения антиферромагнитного $CsMnF_3$ в области $^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}(4G)$ перехода, ФТТ 13, 1800 (1971).
437. *Г. С. Кринчик*, Магнитооптика редкоземельных ионов в ферромагнитных кристаллах, ФТТ 5, 373 (1963).
438. *Г. С. Кринчик, Г. К. Тютнева*, Магнитооптика ионов Eu^{3+} в ферромагнитном кристалле, ЖЭТФ 46, 435 (1964).
439. *R. L. Green, D. D. Sell, W. H. Yen, A. L. Schawlow, K. M. White*, Observation of a spin-wave sideband in the optical spectrum of MnF_2, Phys. Rev. Letts 15, 656 (1965).
440. *G. F. Imbusch, H. J. Guggenheim*, Fine structure in the $^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1g}$ (4G) absorption transition in $RbMnF_3$, Phys. Letts 26A, 625 (1968).
441. *Y. Tanabe, K. Gondaira*, Spin-wave sidebands in MnF_2, J. Phys. Soc. Japan 22, 573 (1967).
442. *D. D. Sell, R. L. Green, R. M. White*, Optical exciton-magnon absorption in MnF_2, Phys. Rev. 158, 489 (1967).
443. *J. B. Parkinson, R. Loudon*, Green function theory of magnon sideband shapes in antiferromagnetic crystals, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), ser. 2, 1, 1568 (1968).

444. *R. J. Elliott, M. F. Thorpe, G. F. Imbusch, R. Loudon, J. B. Parkinson*, Magnon-magnon and exciton-magnon interaction effect on antiferromagnetic spectra, Phys. Rev. Letts **21**, 147 (1968).
445. *В. В. Еременко, Ю. Г. Литвиненко, В. М. Мятлин*, Ослабление магнитным полем поглощения света в антиферромагнитном $FeCO_3$, ЖЭТФ **12**, 66 (1970).
446. *E. G. Petrov, V. M. Loktev, Yu. B. Gaididey*. On the theory of light absorption by antiferrodielectrics in the frequency region of double electronic excitation of molecules (ions), Phys. stat. sol. **41**, 117 (1970).
447. *D. L. Dexter*, Cooperative optical absorption in solids, Phys. Rev. **126**, 1962 (1962).
448. *J. W. Halley, I. Silvera*, Odd-exciton-magnon interaction and explanation of anomalous far infrared absorption in antiferromagnetic FeF_2, Phys. Rev. Letts **15**, 654 (1965).
449. *Yu. Tanabe, T. Mariya, S. Sugano*, Magnon-induced electric dipole transition moment, Phys. Rev. Letts **15**, 1023 (1965).
450. *E. G. Petrov, V. M. Loktev, Yu. B. Gaididey*, Exciton-excitation of the antiferromagnetic dielectric and the electric moment of the double optical transitions, Phys. Letts **30A**, 432 (1969).
451. *Yu. B. Gaididey, V. M. Loktev*, A theory of two-exciton light absorption in antiferromagnetic dielectrics, Phys. stat. sol. (b) **62**, 709 (1974).
452. *Э. Г. Петров, В. М. Локтев*, Роль неколлинеарности спинов подрешеток антиферродиэлектрика в экситон-экситонном поглощении света, ЖЭТФ **61**, 1570 (1971).
453. *А. Ф. Прихотько*, Спектр поглощения твердого кислорода в далекой красной области, ЖЭТФ **7**, 929 (1937).
454. *А. Ф. Прихотько, О. С. Пахомова*, Поглощение кристаллического кислорода при 4 °К в области 15 000 — 33 000 $см^{-1}$, УФЖ **13**, 19 (1968).
455. *А. Ф. Прихотько, Л. И. Шанский*, Структура полос поглощения α-кислорода при $T = 1{,}3$ °К, ЖОС **32**, 1028 (1972).
456. *Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев, А. Ф. Прихотько, Л. И. Шанский*, Бимолекулярные экситонные состояния в α-кислороде, Письма в ЖЭТФ **18**, 164 (1973).
457. *Yu. B. Gaididey, V. M. Loktev*, Bond states of two Frenkel excitons in layer antiferrodielectrics, Phys. Letts **46A**, 67 (1973).
458. *Ю. Б. Гайдидей, В. М. Локтев*, К теории двухэкситонных состояний в двухмерных антиферродиэлектриках, ФТТ **15**, 3469 (1973).
459. *К. К. Ребане*, Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, 1970.
460. *Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, В. В. Тавников, А. В. Селькин*, сб. «Физика примесных центров в кристаллах», Таллин, 1972, стр. 627.
461. *С. И. Вавилов*, Люминесценция и ее длительность. Юбилейный сборник АН СССР, посвященный 30-летию Великой Октябрьской революции, ч. 1, 1947, стр. 337.
462. *Б. И. Степанов, П. А. Апанасевич*, Классификация вторичного свечения, ЖОС **7**, 437 (1959).
463. *B. Bendow, J. Birman*, Polariton theory of resonance Raman scattering in insulating crystals, Phys. Rev. **B1**, 1678 (1970).
464. *В. Обуховский, Г. Э. Понат, В. Л. Стрижевский*, Спонтанное комбинационное рассеяние света на поляритонах, Phys. stat. sol. **41**, 837, 847 (1970).
465. *W. Heitler*, The Quantum Theory of Radiation, Oxford, 1944.
466. *Э.Н. Мясников*, Комбинационное рассеяние света и низкотемпературная экситонная люминесценция, ИТФ АН УССР, 70-111*Р* Киев, 1970.
467. *Э. Н. Мясников, Г. Ф. Фомин*, Комбинационное рассеяние и экситонная люминесценция при низкой температуре, Изв. вузов, Физика, № 1, 100 (1973).

468. *Э. Н. Мясников, Г. Ф. Фомин*, Размерный эффект в низкотемпературной люминесценции кристаллов, Доповіді АН УРСР, сер. А, № 12, 1100 (1973).
469. *H. Sumi*, Importance of the polariton viewpoint concerning the exciton luminescence at low temperatures, Solid State Comm. 17, 701 (1975).
470. *H. Sumi*, Luminescence from exciton polaritons at low temperatures. Proc. of 1975 Intern. Conf. on Luminescence, J. Lumin, March 1976.
471. *R. R. Alfano, S. L. Shapiro*, Optical phonon lifetime measured directly with picosecond pulses, Phys. Rev. Letts 26, 1247 (1971).
472. *М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека*, О собственной люминесценции кристаллического нафталина, ЖОС 8, 66 (1960).
473. *М. Т. Шпак, Е. Ф. Шека*, Влияние примесей на люминесценцию кристаллического нафталина, ЖОС 9, 57 (1960).
474. *М. Т. Шпак, Н. И. Шеремет*, О природе люминесценции кристаллического антрацена при низких температурах, ЖОС 14, 816 (1963); 17, 694 (1964).
475. *Б. М. Ницович*, Температурная зависимость кривой экситонного излучения света, УФЖ 19, 1974 (1974).
476. *T. Matsubara*, A new approach to quantum-statistical mechanics, Progr. Theor. Phys. 14, 351 (1955).
477. *W. C. Tait, R. L. Weiher*, Contribution of scattering of polaritons by phonons to emission of radiation by solids, Phys. Rev. 178, 1404 (1969).
478. *М. С. Бродин, М. А. Дудинский, С. В. Марисова, Э. Н. Мясников*, Роль поляритонов в люминесценции кристалла антрацена, УФЖ 20, 1217 (1975).
479. *А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак*, Поглощение и люминесценция стильбена как примеси в кристаллах дибензола при 20,4 °К, ЖОС 4, 17, 30 (1958).
480. *А. Ф. Прихотько, И. Ю. Фуголь*, Люминесценция кристаллического антрацена при температуре 20,4 °К, ЖОС 4, 335 (1958).
481. *В. М. Агранович, А. Н. Файдыш*, Влияние реабсорбции на квантовый выход люминесценции твердых растворов органических соединений, ЖОС 1, 885 (1956).
482. *В. М. Агранович, Ю. В. Конобеев*, О длине свободного пробега экситона в молекулярном кристалле, ЖОС 6, 242 (1959).
483. *М. Д. Галанин, З. А. Чижикова*, Перенос энергии возбуждения в кристаллах антрацена с примесью нафтацена, ЖОС 1, 175 (1956).
484. *В. М. Агранович, И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш*, Длина диффузионного смещения экситонов в кристалле антрацена, УФЖ 2, 61 (1957).
485. *G. Callus, H. C. Wolf*, Measurement of diffusion length of singlet excitons in solid Phenontrene, Phys. stat. sol. 16, 277 (1966).
486. *R. M. Martin, C. M. Varma*, Cascade theory of inelastic scattering of light, Phys. Rev. Letts 26, 1241 (1971).
487. *Э. Н. Мясников, Н. М. Иванов*, Стимулированное комбинационное рассеяние света и экситонная люминесценция, Изв. СКНЦ ВШ № 2, 44 (1975).
488. *M. Catalano, A. Cinogolani, A. Minafra*, Spontaneous and stimulated luminescence in CdS and ZnS excited by multiphonon optical pumping, Phys. Rev. B8, 1488 (1973).

INDEX DES MATIÈRES

Absorption à deux particules 402, 413
— à large bande 419
Accepteurs 147
Amortissement cyclotron des hélicons 190
— magnétique de Landau 190
Approximation adiabatique 7
— des phases désordonnées 95
Axes hélicoïdaux essentiels 23

Bande de conduction 145
— énergétique 22
— de valence 145
Base du réseau de Bravais 10
Biexcitons 331
Bloch, fonctions de 123
Born-Von Karman, conditions de 18
Bragg, conditions de 87
Branche acoustique de magnons 109
— optique de magnons 109
— — des vibrations 41
Brillouin, zone de 16

Champ d'anisotropie 104
— de Hall 193, 197
Classes cristallines 23
Conditions aux limites cycliques 18
Condon, approximation de 396
Conductibilité extrinsèque 296
— d'impureté 296
— intrinsèque 296
Conduction électronique 147
— par trous 147
Corrections anharmoniques 48

Davydov, éclatement de 345
—, éclatement magnétique de 555
Debye, rayon d'écran de 97
Déformation de cisaillement 227
Diffusion combinatoire ou Raman 582
— magnétique 89
Direction d'aimantation facile 104
Dispersion spatiale 366, 454
— temporelle 454
Donneurs 147
Dopplérons 191
Durée de vie radiative 377, 583

Eclatement de Bethe 345, 545
— magnétique de Davydov 555
Effet Cooper 284
— Hahn 300
— isotopique 285
— Meissner 283
— de polaron 224
Emission résonante 582
— secondaire 582
— thermique 583
Energie de couplage 284
— de Fermi 141, 145
Equation d'onde effective 534
Espace **k** 15
— — étendu 123
Etats dégénérés 155
— excités singulets 509
— localisés 132
— monoélectroniques 122
— vibroniques 394
Etoile dégénérée 25
— de la représentation **k** 25
Excitations exciton-magnon 558
Excitons diamagnétiques 326
— électriques 362
— de Frenkel 339
— indirects 323
— longitudinaux 456
— magnétiques 367
— moléculaires 339
— particulaires 427
— quadrupolaires 366

Excitons singulets 319, 509
— triplets 319, 511
— unidimensionnels 326
— vibroniques 407, 412, 416
— de Wannier-Mott 317, 433
Extinction de la luminescence 584

Facteur d'absorption 304
— de Debye-Waller 87
Fermi, distribution de 153
—, énergie de 141, 145
—, surface de 145
Fluorescence, 511, 584
— retardée 589
Fonction de forme des raies d'absorption 381
— de Green des photons 457, 479
Forces d'oscillateurs 355
Frenkel, excitons de 339
Fréquence cyclotron 161, 187
— de Larmor 161
— de plasma 92, 99
Fusion des bandes 28

Groupe d'espace 23
— facteur 24
— de symétrie ponctuel 10
— des translations 10
— du vecteur d'onde 27

Hall, coefficient de 198
Heisenberg, hamiltonien d' 105, 108
Heitler-London, approximation de 338
Hélicons 187, 219
Holstein-Primakov, transformation de 107

Identité de Weyl 620
Indice de réfraction 304
Interaction dipolaire spin-orbite 104
— — spin-spin 104
— d'échange 103
Inversion du temps 29

Kubo-Greenvood, formule de 303

Larmor, fréquence de 161
—, rayon de 161
Liouville, équation de 300
—, équation linéarisée de 302
Loi de Bloch 113
— de dispersion 149

Luminescence 583
— chaude 582, 595, 616
— thermalisée 585

Magnétorésistance 193
Magnons 108, 116, 545
Maille élémentaire cristallographique 13
— — primitive 9
— — de Wigner-Seitz 12
— symétrique 12
Masse effective cyclotron 166
— — de l'électron 275
— — du magnon 109
— excitonique effective 340, 351
Matrice densité 300
— énergie propre 533
— des forces (ou dynamique) 40
— d'interactions 342
— opérateur de masse 533
Mécanisme saltatoire 538
Méthode de la masse effective 127
— du pseudo-potentiel 136
Modèle de Debye 55
— d'Einstein 55
— de l'empilement compact 334
— « gelée » 90
Molécule excitonique 331
Moments centrés 445, 599
— de la courbe d'absorption 441
Monstres 151

Onde(s) d'Alphen 191
— cyclotron 191
— normales 457, 479
— de plasma 90
— de spin 104
— — paramagnétique 120
Opérateurs de Pauli 107
— de translation 10
Orthoexciton 319
Oscillations de magnétoabsorption 316

Paraexciton 319
Paramètre de non-adiabaticité 244
Petites représentations 28
Phonons acoustiques 36
— — longitudinaux 45
— — transversaux 45
— optiques 41
— virtuels 232
Phosphorescence 511, 584
Photons dans le cristal 75
Plan de glissement 23
Plasmons 90, 187

Polaritons 66, 72, 358, 457
Polaron 251, 255
—, masse du 255
Potentiel chimique 153
— de Coulomb masqué 96
— de déformation (ou de contrainte) 224, 227
Processus non adiabatiques 8
— de rejet (processus Umklapp) 49, 228

Quasi-impulsion 21

Rayon d'écran de Thomas-Fermi 97
— de Larmor 161
Régime forcé 590
Relaxation longitudinale 377, 380
— transversale 377
Représentation par les nombres d'occupation 140
— par sites 338
— par trous 143
Réseau de Bravais 9
— direct 9
— réciproque 15
Résonance cyclotron 173
— géométrique 210
— — géante 213
— magnétoacoustique 214
— de Pippard 210

Semi-conducteurs de type *n* 147
— — *p* 147
Semi-métaux 147
Solitons 427
Structure en bandes du cristal 22
Surface de diffusion 88
— de Fermi 145
— isoénergétique 126, 149
Symétrie translationnelle 9
Syngonies 10
Système de coordonnées du vecteur d'onde 360
— ouvert 301

Température de Curie 102, 544
— de dégénérescence 155
— de Néel 103, 544
Temps de libre parcours moyen 194
— de relaxation 194
Tenseur de conductivité 192
— inverse de la masse effective 125
— de résistivité 192
Thomas-Fermi, rayon d'écran de 97
Transformation de Holstein-Primakov 107
Transitions autorisées 323
— à deux particules 565
— dipolaires interdites 323
— indirectes 310
— verticales 306, 323
Trous 143

Valées 297
Van Hove, singularités de 309
Vecteurs d'onde réduits 19
— du réseau 9
— de translation élémentaire 9

Wigner-Seitz, maille élémentaire de 12

INDEX DES NOMS

Agarwal G. S. 463
Agranovitch V. M. 82, 360, 463, 614
Akhiezer A. I. 104
Alfano R. R. 591
Anselm A. I. 325, 436
Apanassévitch P. A. 584
Asnin V. M. 332
Avakian P. 511, 514, 537

Ballhausen C. 545
Baranski P. I. 202
Bardeen J. 224, 282, 323
Bariakhtar V. G. 104
Béliaéva A. I. 556
Bénoît A la Guillaume, C. 331
Benson H. J. 82
Berman R. 51
Bessel F. 209, 349, 394
Bethe H. 345, 545
Bingel W. A. 395
Birman J. L. 463, 464
Blatt E. J. 323
Bloch F. 113, 123, 137, 306
Blount E. I. 183
Bogolioubov N. N. 113, 256, 282, 289, 357, 364
Bohm D. 90
Bohr N. 105, 318
Boltzmann L. 51, 97, 156, 194, 597
Bommel H. 210
Bontch-Brouévitch V. L. 96
Born M. 18, 86, 267
Bose S. 34, 51, 332, 337, 619-621
Bouguer P. 498
Bowers R. 187
Bragg W. H. 8, 87
Bravais A. 9, 12, 15, 23
Breing W. 464
Brillouin M. 16
Brodine M. S. 320, 474, 483, 611, 612
Broudé V. L. 346
Burstein E. 82, 316

Cardona M. 322
Casimir H. G. 283
Catalano M. 609
Cerenkov P. A. 110, 582
Chmigliouk M. I. 320
Choi S. 514
Cinogolani A. 609
Cohen M. H. 183, 349
Condon E. U. 396-398, 416, 417
Cooper L. N. 282, 284
Coulomb C. 318, 440
Curie P. 102, 104, 109, 544

Danifer G. 120, 121
Davydov A. S. 345, 422, 427, 478, 555
Davydov B. I. 185
Davydova N. A. 483, 484
Debye P. 51, 55, 87, 97, 243
Deigen M. F. 247
Délukov A. A. 474-476, 507
Demidenko A. A. 383
Dingle R. B. 170
Dirac P. 194, 234
Doppler C. 189, 191, 214
Dorfman Y. G. 170
Dresselhaus G. 323
Dyson F. 535, 579, 624, 625
Dzub I. P. 447

Edelman V. M. 327
Einstein A. 55, 394
Elliott R. J. 319, 323, 326
Emélianov V. N. 83
Eremenko V. V. 556, 564
Eremko A. A. 393
Ermolaïev V. L. 537
Evans D. 523

Faïdych A. N. 511, 614
Falicov L. M. 183

Fedorov E. 23
Fedosséev V. G. 439, 440
Fermi E. 86, 97, 107, 119, 120, 141, 145, 190, 194, 261, 292
Feynman R. 229, 232, 259, 386
File J. 282
Firsov Y. A. 325, 436
Fisher M. 192
Fomine G. F. 587, 610
Fourier J. 67, 181, 290
Franck J. 417
Frenkel Ya. I. 339, 602, 615
Fresnel A. 469
Fröhlich H. 251, 262, 281, 282, 285
Fugol I. Y. 614

Gaididey Y. B. 515, 523, 545, 568, 576
Galanine M. D. 614
Gauss C. F. 393
Ginsburg V. L. 82, 283, 360, 463
Gorban I. S. 331, 489
Gorter C. J. 283
Gourévitch V. L. 210
Gourgénichvili G. E. 330
Green D. 5, 364, 367, 377, 386, 399, 408, 457, 528, 558, 623
Green R. L. 558
Greenwood 303
Griffith J. S. 545
Gross E. F. 316, 319, 325, 489, 616

Haas W. J. 177, 182-184
Hahn O. 300
Haken H. 440, 539
Hall H. 193, 197-199, 323
Hamilton W. R. 29, 38, 43, 265
Harrison W. 149
Haynes J. R. 331
Heine V. 136
Heisenberg W. 35, 105, 164, 174, 601
Heitler W. 338, 422, 545, 585
Henry C. H. 80
Hizhnjak V. 439
Hochstrasser H. 511, 537
Holstein 107, 560
Hopfield J. J. 80, 298, 320
Huang, Kun 58
Hudson V. I. 464

Ialovets T. N. 330
Ivanov N. M. 609

Jahn H. A. 395, 416
Jashkir Ju. N. 84
Jilitch A. G. 327
Johnson E. 327
Johnson M. H. 162
Jortner J. 511, 513, 514
Joule J. 197, 304

Kaganov M. I. 149
Kamerlingh Onnes H. 282
Kaner E. A. 173, 189-191, 215
Kaplianski A. A. 489
Karman (von) T. 18
Keffer F. 349
Keldych L. V. 332
Kelvin W. (Thomson) 283
Kepler R. 515
Khaïkin M. S. 173
Kharkyanen V. N. 545, 551
Kislukha N. I. 422, 427
Kitaïgorodski A. I. 334
Klimontovitch Y. A. 83
Klimoucheva G. V. 474-476, 507
Knox R. 319
Konobéev Y. V. 614
Konstantinov O. V. 187
Kossévitch A. M. 182
Kozlov A. N. 332
Kramers H. A. 101
Kreingold F. I. 508
Krintchik G. S. 558
Kronig A. K. 101
Kubo R. 303

Lagrange L. 33, 40
Lambert J. H. 498
Lampert M. 328
Landau L. 163, 190, 207, 251, 255, 283, 315, 326
Laudé A. 548
Langmuir I. 220
Laplace P. S. 494, 498
Larmor J. 161, 173
Laue M. (von) 8
Lax B. 316
Lee T. D. 264
Legendy C. 187
Lifshitz I. M. 149, 173, 182, 202
Liouville J. 300-302, 363, 541
Lippmann B. A. 162
Loktev V. M. 545, 568, 575-577
London F. 338, 422, 545
Lorentz H. A. 161, 164, 193
Loudon R. 326, 545, 559, 564
Low F. E. 264

McConnell H. M. 511
Machkévitch V. S. 315, 463

Makarov V. L. 508
Maradudin A. A. 463
Marissova S. V. 611
Martin R. M. 616
Matsubara T. 393
Maxwell J. C. 61, 67, 156, 325, 368, 490
Meissner W. 283
Merrifield R. E. 447, 511, 538
Miasnikov V. N. 347, 478, 587, 609-611
Mills D. L. 82, 282, 463
Minafra A. 609
Morris G. C. 447
Morse R. 210
Moskalenko S. A. 319, 320, 332, 441
Mössbauer R. 47
Mott N. F. 317, 320, 335, 433, 602

Néel L. 103, 544
Nikitine S. 331
Nitsovitch B. M. 393, 447, 615

Ochsenfeld R. 283
Ohm G. 195, 197
Onoprienko M. N. 346
Oppenheimer J. 267
Ore A. 331

Packard J. R. 331
Parkinson J. B. 559, 562, 564
Pattanyak D. N. 463
Pauli W. 107, 124, 140, 163
Pavinski P. P. 316
Peierls R. E. 50
Pekar S. I. 127, 251, 255, 463, 474, 484
Péletminski S. V. 104
Pérel V. I. 187
Permogorov S. A. 616
Pestchanski V. G. 202
Pestriakov G. M. 277
Petrov E. G. 515, 545, 548, 551, 575
Picus G. S. 316
Pines D. 90, 264
Pinzuk A. 82
Pippard A. B. 199, 210, 216
Platzman P. M. 191
Poisson D. 97, 260
Pomérantchouk I. Y. 185
Poynting J. H. 305, 464, 471, 472
Prikhotko A. F. 576, 581, 614
Primakov 107, 560

Raman C. V. 47, 77-82, 582, 590, 606-611
Rashba E. I. 148, 327, 330, 395, 422
Ray E. G. 395
Rayleigh J. W. S. 582, 590
Razbirin B. S. 325
Reineker P. 539
Riemann B. 112
Robinson G. W. 511
Rogatchev A. A. 332
Rose F. 187
Rossler U. 353
Rydberg J. 320, 321, 352
Ryvkin S. M. 314

Samoïlovitch A. G. 202
Schönflies A. 11, 23
Schrieffer J. R. 282
Schrödinger E. 122, 321, 425
Seijsjan R. P. 327
Sein J. J. 463
Seitz F. 12, 15, 351
Sérikov A. A. 395, 419, 421, 422
Shapiro S. L. 591
Sheka V. I. 148, 350, 594, 613
Sheremet N. I. 595
Shockley W. 224
Shpak M. T. 594, 595, 613
Shubnikov A. V. 182
Shultz S. 120, 121
Sieats M. G. 447
Siline V. P. 120
Skobov V. G. 189-191, 219, 220
Slutski A. A. 183
Sougakov V. I. 329
Stépanov B. I. 584-586
Sterin Kh. E. 81
Stewart A. 203
Stokes G. 78, 586, 610
Strachnikova M. I. 320, 483, 484
Strizhevskii V. L. 83, 84
Sumi H. 587, 606-609

Tait W. C. 606
Takeno S. 533, 537, 539
Tchijikova Z. A. 614
Teller E. 395, 416
Térénine A. N. 537
Thomas D. G. 97, 298, 320
Tiablikov S. V. 96, 113, 251, 267, 357, 364
Timoféev V. B. 330, 489
Tolman R. C. 203
Tolpygo K. B. 319
Toyozawa Y. 240, 257, 313
Trlifaj M. 538, 539
Tutneva G. K. 558

Urbach F. 394
Ushioda S. 82

Van Alphen J. 177, 191
Van der Waals J. 31, 37, 246, 333, 351, 372
Van Fleck J. H. 545
Van Hove L. 309
Varma C. M. 616
Vavilov S. I. 583
Vlassov G. K. 315, 327
Voigt J. 507

Waller I. 87
Walsh W. M. 191
Wannier G. H. 317, 352, 433, 438, 439, 441, 602
Weiher R. L. 606
Weisz S. Z. 515
Weyl H. 408, 620, 623
Wigner E. P. 12, 14, 15, 351
Wolf E. 463
Wolf H. C. 614

Xylleras E. 331

Young T. 36

Zakhartchénia B. P. 316, 327
Zeeman P. 119
Zeyher R. 464
Zilberman G. E. 175
Zinets O. S. 329
Zwerdling S. 316

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 5

Chapitre premier. SYMÉTRIE ET ÉTATS STATIONNAIRES DES CRISTAUX 7

§ 1. L'approximation adiabatique 7
§ 2 . Le réseau cristallin direct 8
§ 3 . Le réseau cristallin réciproque 15
§ 4 . Valeurs propres et fonctions propres de l'opérateur de translation 17
§ 5 . Propriétés générales des états stationnaires d'un cristal basées sur sa symétrie 22

Chapitre II. PHONONS DANS LES CRISTAUX COVALENTS ET MOLÉCULAIRES 31

§ 6 . Phonons dans un cristal unidimensionnel contenant un atome par maille élémentaire 31
§ 7 . Phonons dans un cristal unidimensionnel à deux atomes par maille élémentaire 39
§ 8 . Phonons dans un cristal tridimensionnel 43
§ 9 . Interactions entre phonons 48
§ 10 . Capacité calorifique phononique d'un solide 51

Chapitre III. PHONONS DANS LES CRISTAUX IONIQUES 58

§ 11 . Théorie macroscopique des branches optiques de vibration 58
§ 12 . Théorie macroscopique des polaritons 63
§ 13*. Théorie quantique des polaritons 66
§ 14 . Théorie élémentaire des interactions phonons-lumière . . 73
§ 15 . Détermination du spectre des vibrations de réseau en utilisant la diffusion des neutrons 84

Chapitre IV. ONDES DE PLASMA ET ONDES DE SPIN 90

§ 16 . Ondes de plasma dans les solides 90
§ 17 . Ondes de spin dans les ferromagnétiques. Magnons . . 102
§ 18 . Ondes de spin dans les antiferromagnétiques 113

Chapitre V. ÉTATS MONOÉLECTRONIQUES DANS UN CRISTAL 122

§ 19 . Electron dans un champ périodique 122
§ 20 . Méthodes approchées de calcul d'états monoélectroniques 132
§ 21 . Deuxième quantification d'un système d'électrons . . . 139

§ 22 . Classification des solides d'après le spectre énergétique des états monoélectroniques 145
§ 23 . Surfaces isoénergétiques 149
§ 24 . Densité d'états électroniques dans l'échelle énergétique 151
§ 25 . Statistique des électrons dans les solides 153

Chapitre VI. MOUVEMENT D'UN ÉLECTRON DANS UN CRISTAL PLACÉ DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE 161

§ 26 . Vecteurs propres et valeurs propres pour des particules chargées dans un champ magnétique 161
§ 27 . Masse effective cyclotron de l'électron de conduction . . . 164
§ 28 . Méthodes expérimentales mettant en évidence le mouvement cyclique des électrons dans un champ magnétique . . . 170
§ 29 . Quantification du mouvement d'un électron de conduction soumis à un champ magnétique 173
§ 30 . Effet de Haas-Van Alphen 177
§ 31 . Ondes électromagnétiques de basse fréquence dans les métaux 187
§ 32 . Effets galvanomagnétiques dans les cristaux 192
§ 33 . Phénomènes de résonance magnétoacoustique 202

Chapitre VII. INTERACTION ÉLECTRON-PHONON 224

§ 34 . Méthode du potentiel de déformation dans les cristaux covalents 224
§ 35 . Interaction électron-phonon dans les cristaux ioniques . . 249
§ 36 . Théorie quantique de l'interaction des électrons avec les phonons dans les cristaux ioniques 259
§ 37*. Théorie adiabatique des perturbations tenant compte de la symétrie translationnelle 266
§ 38*. Méthode des transformations canoniques dans la théorie des interactions électrons-phonons 276
§ 39 . Supraconductivité 282

Chapitre VIII. ABSORPTION OPTIQUE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS 296

§ 40 . Structure des bords de la bande de valence et de la bande de conduction de quelques semi-conducteurs 296
§ 41 . Réponse du cristal à une action extérieure 300
§ 42 . Absorption intrinsèque de photons dans les semi-conducteurs 303
§ 43 . Excitons de Wannier-Mott 316

Chapitre IX. EXCITATIONS COLLECTIVES DANS LES CRISTAUX MOLÉCULAIRES 333

§ 44 . Excitations collectives d'un cristal formé de molécules immobiles 333
§ 45 . Interaction exciton-photon. Polaritons 353
§ 46 . Permittivité du cristal due aux excitons 360

Chapitre X. INTERACTION EXCITON-PHONON 371

§ 47 . Interaction exciton-phonon dans les cristaux moléculaires 371
§ 48 . Propriétés optiques d'un système d'excitons et de phonons en interaction (liaison faible) 376
§ 49 . Permittivité pour une interaction exciton-phonon forte . . 387
§ 50 . Permittivité liée à l'excitation des états vibroniques du cristal moléculaire 394

§ 51. Déformation d'un cristal moléculaire électroniquement excité 422
§ 52 . Interaction exciton-phonon dans les cristaux ioniques . . . 433
§ 53 . La méthode des moments dans la théorie de l'absorption de la lumière dans les cristaux 441

Chapitre XI. DISPERSION SPATIALE ET TRANSMISSION DE LA LUMIÈRE PAR UN CRISTAL 452

§ 54 . Permittivité d'un cristal 452
§ 55 . Oscillations forcées du champ spatio-cohérent du cristal 458
§ 56 . Champ électromagnétique créé à la surface d'un cristal par des courants étrangers 461
§ 57*. Théorie quantique statistique de la propagation de la lumière dans les cristaux 490

Chapitre XII. EXCITONS TRIPLETS DANS LES CRISTAUX . . . 509
§ 58 . Propriétés fondamentales des états excités triplets . . . 509
§ 59 . Influence d'impuretés paramagnétiques sur la formation d'excitons triplets 523
§ 60 . Interaction des excitons triplets avec les vibrations de réseau 526
§ 61 . Mouvement des excitons triplets dans les cristaux moléculaires 538

Chapitre XIII. TRANSITIONS OPTIQUES DANS DES CRISTAUX MAGNÉTIQUES ORDONNÉS 544

§ 62 . Transitions dipolaires magnétiques et dipolaires électriques dans les antiferromagnétiques 544
§ 63 . Absorption exciton-magnon dans les diélectriques antiferromagnétiques 558
§ 64 . Absorption biexcitonique de la lumière dans les diélectriques antiferromagnétiques 565
§ 65 . Spectre d'absorption de la lumière par l'oxygène antiferromagnétique 576

Chapitre XIV. DIFFUSION DE LA LUMIÈRE ET LUMINESCENCE DES CRISTAUX 582

§ 66 . Les différentes composantes de l'émission secondaire des cristaux 582
§ 67 . Luminescence excitonique des cristaux 591
§ 68 . Luminescence à partir d'un exciton localisé ou d'une impureté 613
§ 69 . Luminescence chaude 616

COMPLÉMENTS MATHÉMATIQUES 618
A. Transformations unitaires des opérateurs 618
B. Identités opératorielles 619
C. Calcul de la valeur moyenne des fonctions d'opérateurs de Bose dans des états à nombre de particules déterminé 620
D. Valeur moyenne statistique des opérateurs de Bose (de phonons) 621
E. Equation pour la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction de Green 623
F. Equation de Dyson 624

Bibliographie 626

Index des matières 645
Index des noms 648